Über die Reaktionen von Arsen-Sauerstoff-Verbindungen mit überkritischem Ammoniak

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

WILFRIED STOECKLEIN
aus Berlin

1970

F. U. Berlin
Fachbereich Chemie
Eingegangen:
14. FEB. 1971

ÜBER DIE REAKTIONEN VON ARSEN-SAUERSTOFF-VERBINDUNGEN MIT ÜBERKRITISCHEM AMMONIAK

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wilfried Stoecklein
aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. Jochen Jander

2. Gutachter: Prof. Dr. Joachim Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juni 1970

Tag der Promotion: 16. Juni 1970

INHALTSVERZEICHNIS

1. THEORETISCHER TEIL 1

1.1 Einleitung und Problemstellung 1

1.2 Grundlagen 4

1.3 Ergebnisse 8

1.3.1 Die Umsetzungen von Diarsentrioxid mit überkritischem Ammoniak 8

1.3.2 Die Umsetzungen von Diarsenpentoxid mit überkritischem Ammoniak 12

1.3.3 Diskussion der Ergebnisse 22

1.3.4 Die röntgenografische Untersuchung von Ammoniummetaarsenit 24

1.3.5 Die Umsetzungen von Arsenigsäuretriäthylester mit Ammoniak 29

1.3.5.1 Darstellung von Arsen-Stickstoff-Verbindungen . . 29

1.3.5.2 Deutung der IR-Spektren 31

1.3.5.3 Diskussion 34

2. EXPERIMENTELLER TEIL 39

2.1 Apparatives 39

2.1.1 Die Apparatur für Hochdruckversuche in Glasbomben 39

2.1.2 Der Hochdruckautoklav 41

2.1.2.1 Zusammenbau 50

2.1.2.2 Beheizen des Autoklavs 52

2.1.2.3 Druckprüfung 52

2.1.3 Das Tensieudiometer 53

2.1.4 Die Aufsprengvorrichtung 55

2.1.5 Sonstige Geräte und Untersuchungsmethoden . . . 57

2.1.5.1 Röntgenuntersuchungen 57

2.1.5.2 IR-Absorptionsmessungen 57

2.2 Versuchsbeschreibungen 58

2.2.1 Herkunft und Darstellung der Ausgangssubstanzen . 58

2.2.1.1 Die Darstellung von Diarsenpentoxid 58

2.2.1.2 Die Darstellung von Arsenigsäuretriäthylester . . 59

2.2.1.3 Die Darstellung von Arsentrijodid 60
2.2.2 Die Umsetzungen von Diarsentrioxid mit überkritischem Ammoniak 60
2.2.2.1 Die Umsetzungen in der Glasbombe 60
2.2.2.2 Die Umsetzungen im Hochdruckautoklav 61
2.2.3 Hydrothermalsynthesen mit Diarsenpentoxid . . . 62
2.2.4 Die Ammonolyse von Arsenigsäuretriäthylester . . 63
2.2.5 Die Umsetzungen von Arsentrijodid mit Ammoniak . 65
2.2.6 Die Darstellung von Diammoniumhydrogenarsenat . . 65
2.2.7 Die Darstellung von Ammoniummetaarsenit 65

3. ANALYSEN 66

4. ZUSAMMENFASSUNG 69

5. LITERATURVERZEICHNIS 71

1. THEORETISCHER TEIL

1.1 Einleitung und Problemstellung

Reaktionen in flüssigem Ammoniak, insbesondere Solvolysen, die man in Analogie zu den Hydrolysen im wässerigen System als Ammonolysen bezeichnet, sind im Gebiet unterhalb der kritischen Temperatur des Ammoniaks (132,5° C) bereits in außerordentlich großer Zahl untersucht worden. Dagegen sind Umsetzungen mit Ammoniak im überkritischen Gebiet erst seit kurzer Zeit in der Literatur beschrieben. Juza und Jacobs (1) sind dazu übergegangen Amide, Imide und Nitride von Metallen (z.B. Magnesiumamid, Berylliumnitrid) aus Metallen und Ammoniak im überkritischen Gebiet darzustellen. In Anlehnung an die Hydrothermalsynthese bezeichnen sie die von ihnen ausgearbeitete präparative Methode als Ammonothermalsynthese.

Unter Hydrothermalsynthesen versteht man definitionsgemäß die Anwendung wässeriger Lösungen oberhalb 100° C und 1 atm Druck (2). Bei überkritischen Temperaturen (T_{Kr} = 374,2° C) vermag hochverdichteter Wasserdampf Feststoffe wie Alkalisalze, Oxide und Hydroxide in beträchtlicher Menge zu lösen. Es wird heute angenommen, daß viele Erzlagerstätten unter dem Einfluß hocherhitzter Dämpfe und Gase über die pneumatolytische und hydrothermale Phase gebildet wurden. Vor allem wässerige Lösungen bei überkritischen Temperaturen und Drücken haben zur Bildung von vielen Verbindungen mit besonders gut ausgebildeten Kristallen geführt (Kalkspat, Quarz, Feldspat und zahlreiche andere Silikate).

Viele Verfahren sind ausgearbeitet worden, diese Entstehungsweise im Experiment nachzuahmen. Bisher ist die Kristallzüchtung von weit über hundert Mineralien, auch solchen, die in der Natur nicht vorkommen, unter hydrothermalen Bedingungen gelungen.

Die Besonderheiten der Hydrothermalsynthesen ergeben sich aus den physikalischen Eigenschaften der hydrothermalen Lösungen (3). Komprimiert man Wasserdampf bei überkritischen Temperaturen auf mindestens 0,2 - 0,3 g/cm^3 nimmt er wesentliche elektrolytische Eigenschaften des flüssigen Wassers an.

Gewöhnlich wird bei Füllungsgraden zwischen 50 und 80 % und Drücken zwischen 200 und 3000 atm gearbeitet. Die Dielektrizitätskonstante der verdichteten Dämpfe beträgt in diesem Bereich noch 10 bis 20. Damit ist Wasser auch unter hydrothermalen Bedingungen ein polares Lösungsmittel, und die Ionendissoziation gelöster Stoffe ist möglich. Von großer Wichtigkeit für alle Diffusionsvorgänge, für die Ionenbeweglichkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit während der Hydrothermalsynthese ist die Änderung der Viscosität mit der Temperatur. Die von Franck (4) angegebenen Schätzwerte der Viscosität des Wassers bei überkritischen Temperaturen zeigen, daß diese trotz flüssigkeitsähnlicher Dichte des überkritischen Mediums wesentlich geringer als die der leichtest beweglichen flüssigen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur ist. Deshalb sind z.B. die Beweglichkeiten der Ionen sehr hoch. Das führt zu schnellem Stoffaustausch.

Hydrolysereaktionen werden stark begünstigt, da das Ionenprodukt mit steigender Temperatur und Dichte zunimmt. Bei 600^0 C und 2000 atm ist es etwa 10^5 mal so groß wie bei Raumtemperatur (5).

In vielen Fällen reichen die nur durch Temperatur- und Druckerhöhung erreichbaren Löslichkeiten von Feststoffen in Wasser nicht aus; hier muß die Löslichkeit durch Zugabe von Komplexbildnern erhöht werden.

Obwohl über die physikalischen Eigenschaften des überkritischen Ammoniaks bisher keine quantitativen Messergebnisse vorliegen, lassen die Resultate aus dem Arbeitskreis von Juza (1) (6) (7) (8) darauf schließen, daß überkritisches Ammoniak ein dem überkritischen Wasser ähnliches Verhalten zeigt. So ist es insbesondere möglich auch unter ammonothermalen Bedingungen Einkristalle zu züchten.

Da eine Erhöhung der Temperatur auch eine Vergrößerung des Ionenproduktes des Ammoniaks bewirkt, sind Solvolysereaktionen unter ammonothermalen Bedingungen stark begünstigt. Unter diesem Gesichtspunkt sollte das Verhalten von Arsen-Sauerstoff-Verbindungen im überkritischen Ammoniak untersucht werden.

So sollte zunächst die Umsetzung von Diarsentrioxid, das sich bis zu Temperaturen wenig unterhalb des kritischen Punktes mit Ammoniak (T_{Kr} = 132,5° C) nicht zur Reaktion bringen läßt (9) (10) (11), im überkritischen Ammoniak geprüft werden.

Weiterhin sollte Diarsenpentoxid, welches unterhalb der kritischen Temperatur des Ammoniaks zu Triammoniumarsenat und Arsensäuretriamid ammonolysiert (11), im überkritischen Gebiet untersucht werden.

Die von Hugot (12), Remy und Tiedemann (13) sowie Tripathi (14) untersuchte Ammonolyse von Arsentrihalogeniden in flüssigem Ammoniak führte nur zu röntgenamorphen Produkten. Daher sollte versucht werden, diese Arsen-Stickstoff-Verbindungen unter ammonothermalen Bedingungen zu synthetisieren, um dabei eventuell zu röntgenkristallinen Präparaten zu gelangen. Hierbei sollte vor allem der Triäthylester der arsenigen Säure, dessen Umsetzung mit flüssigem Ammoniak bisher in der Literatur nicht beschrieben war, als Ausgangsprodukt dienen.

1.2 Grundlagen

Wie in der Einleitung erwähnt, liegen bisher keine Daten über die physikalischen Eigenschaften des überkritischen Ammoniaks wie Dielektrizitätskonstante, Dissoziationskonstante und Viscosität vor. Für die Durchführung der Versuche können deshalb nur die PVT-Daten des überkritischen Ammoniaks, die bisher in der Literatur erfaßt sind, herangezogen werden. Keyes (15) stellte Messungen im Druckbereich von 100 - 1000 atm bei Temperaturen von 0 - 210° an. Kasarnowsky (16) erweiterte den Bereich bis zu einem Druck von 1629 atm bei 300° C. In der Arbeit

von Ziklis (17) stehen Angaben über die Kompressibilität des Ammoniaks bei Temperaturen von 50°, 100° und 150° C und Drücken von 100 - 10000 atm.

Abb. 1 (8) zeigt das aus den Meßwerten von Keyes und Kasarnowsky erhaltene Zustandsdiagramm des Ammoniaks. Die Meßwerte der zitierten Arbeiten liegen durchweg gut auf Geraden gleichen spezifischen Volumens. Die Gleichgewichtskurve A-Kr (64) trennt die Einphasengebiete flüssig (a) und gasförmig (b). Fällt der ein System darstellende Punkt in das Gebiet (a), so ist das zur Verfügung stehende Volumen völlig mit Ammoniak, fällt er in das Gebiet (b), so ist es völlig mit Ammoniakgas erfüllt. Entspricht er einem Punkt der Kurve A-Kr, so herrscht zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase Gleichgewicht. Diese Kurve endet im kritischen Punkt Kr (T_{Kr} = 132,5° C, P_{Kr} = 111,5 atm), in dem flüssige und gasförmige Phase identisch werden. Die Abb. 1 verdeutlicht gleichzeitig auch die Beziehung zwischen Temperatur, Füllungsgrad und spezifischem Volumen. Wird z.B. ein Autoklav oder eine Glasbombe bei -77,7° C zu 9 Vol.-% mit flüssigem Ammoniak gefüllt, so geht beim Erwärmen das Ammoniak allmählich in den Dampfzustand über; bei 180° C wird es einphasig mit der Dichte 0,0667 g/cm^3 (V_{spez} = 15 cm^3/g). Wird dagegen ein hoher Füllungsgrad von 80 Vol.-% gewählt, so tritt bei 22° C völlige Ausfüllung ein, da die der Dichte 0,587 g/cm^3 (V_{spez} = 1,7 cm^3/g) entsprechende Isochore der Dampfdruckkurve A-Kr bei 22° C entspringt.

Weitere Temperatursteigerung bei einem Füllungsgrad von 80 Vol.-% bewirkt eine Druckerhöhung, die bei 120° C etwa 1200 atm erreicht. Der sogenannte kritische Füllungsgrad, bei dem am kritischen Punkt der die flüssige von der gasförmigen Phase trennende Meniskus verschwindet, beträgt etwa 32 Vol.-% (Abb. 1 gestrichelte Isochore). Von jedem Punkt der Kurve A-Kr zweigen zwei fast gerade Isochoren ab, d.h., es existieren zwei zugehörige Füllungsgrade, die zum Einphasigwerden des Systems entweder als Dampf oder als Flüssigkeit führen.

Für die PVT-Daten der Versuche, für die bisher keine Messungen vorlagen, wurden die Isometriken der Abb. 1 linear extrapoliert; dieses Verfahren wird auch in der Hydrothermalsynthese angewendet (18).

Mit diesen PVT-Werten lassen sich sehr leicht die für die jeweiligen Umsetzungen benötigten Mengen Ammoniak berechnen. Für eine vorgegebene Temperatur und einen vorgegebenen Druck sucht man in der Abb. 1 das zugehörige spezifische Volumen und erhält die entsprechende Menge Ammoniak in Gramm, indem man das Volumen der eingesetzten Glasbombe oder des Hochdruckautoklavs durch das spezifische Volumen dividiert.

Die allgemeinen Arbeitsmethoden sind im experimentellen Teil unter 2.1 und 2.2 beschrieben.

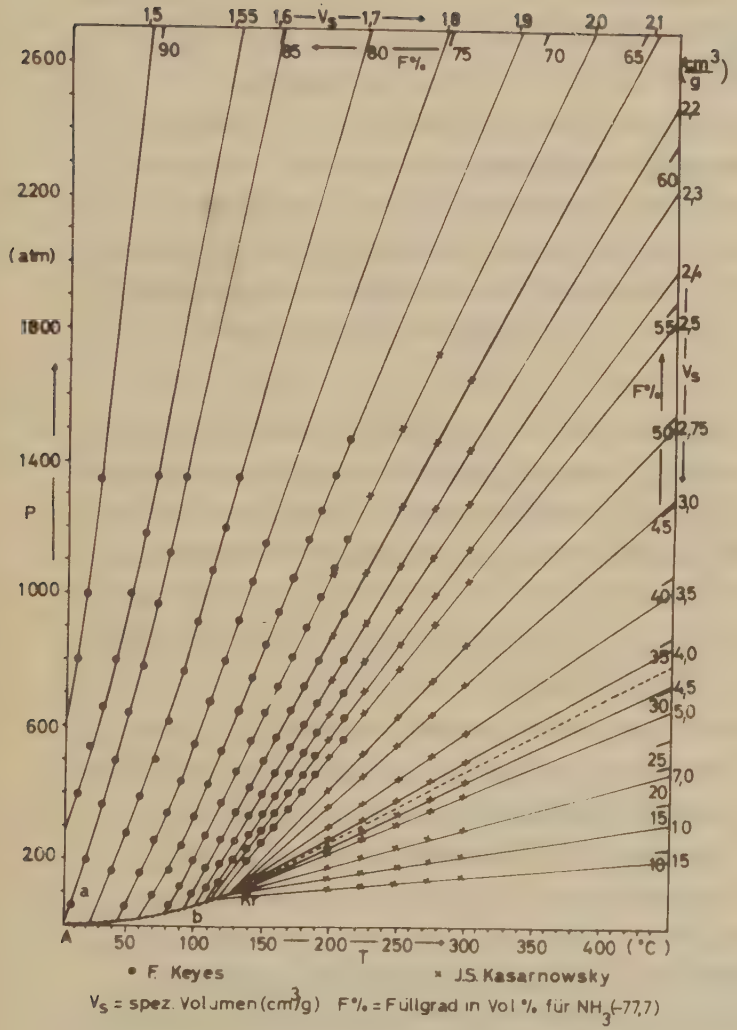


Abb. 1: Das Zustandsdiagramm des Ammoniaks

1.3 Ergebnisse

1.3.1 Die Umsetzungen von Diarsentrioxid mit überkritischem Ammoniak

Diarsentrioxid (Arsenolith) reagiert mit flüssigem Ammoniak bis zum kritischen Punkt (132,5° C) nicht (9) (10) (11). Es sollte deshalb bei verschiedenen Temperaturen und Drücken untersucht werden, ob Diarsentrioxid mit Ammoniak im überkritischen Gebiet zu einer definierten Arsen-Stickstoff-Verbindung ammonolysiert wird.

Setzt man Diarsentrioxid mit überkritischem Ammoniak bei 200° C und 1200 atm in Glasbomben um, erhält man Oktaeder von 2 - 3 mm Kantenlänge, deren Analysen (quantitative Arsen(III)-Bestimmung, IR-Spektrum, Debye-Scherrer-Aufnahme) zeigen, daß es sich um reinen Arsenolith handelt. Offensichtlich ist das eingesetzte Diarsentrioxid unter diesen Bedingungen umkristallisiert worden.

Allgemein nimmt, wenn man einen festen Stoff 2 in ein hochverdichtetes Gas 1 bringt, die Dampfdichte von 2 zu. Diese Dampfdichte-Vergrößerung von 2 oder Löslichkeit von 2 in 1 hat zwei Gründe: Einmal wird durch den äußeren Druck die freie Energie des Bodenkörpers 2 erhöht. Damit erhöht sich auch dessen Dampfdichte. Man nennt dies den Poynting-Effekt (19). Die zweite Ursache liegt in der Wechselwirkung zwischen den Molekeln 1 und 2 in der dichten Gasphase. Bei sehr hoher Dichte

und starker Wechselwirkung wird im Gasraum die Bildung von Assoziaten angenommen (4). Da bei den angegebenen Versuchsbedingungen das Ammoniak stark komprimiert war und die Attraktionskräfte bei polaren Gasen wie Ammoniak besonders groß sind, ist hierin wohl die Hauptursache für die starke Löslichkeit des eingesetzten Diarsentrioxids zu suchen. Ob es in der Lösungsphase zur Adduktbildung kommt oder ob das Diarsentrioxid intermediär - wie Siliciumdioxid bei der Hydrothermalsynthese (2) (20) (21) - solvolysiert wird, etwa nach

$$As_4O_6 + 12NH_3 \longrightarrow 2(NH_2)_2AsONH_4 + 2NH_2As(ONH_4)_2 \qquad (1)$$

ließe sich nur durch Leitfähigkeits-, Löslichkeitsmessungen sowie Dichtebestimmungen der ammoniakalischen Mischphase entscheiden. Diese Messungen konnten aber bei der angegebenen Versuchsanordnung nicht durchgeführt werden.

Anders verläuft die Reaktion von Diarsentrioxid und überkritischem Ammoniak bei noch höheren Temperaturen und Drücken. Setzt man in ein Silberrohr gebrachtes Diarsentrioxid mit Ammoniak bei 400° C und 3700 atm (v_s = 1,85 cm^3/g, vgl. 2.2.2) im Hochdruckautoklaven um, wird das eingesetzte Diarsentrioxid vollständig zu Arsen reduziert und reagiert mit dem Autoklavenmaterial. Als Hauptprodukt konnte mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen Kobaltarsenid identifiziert werden. Die Aufnahme des gebildeten Kobaltarsenids ist mit der Nr. 9-94 der ASTM-Kartei identisch.

An dieser Stelle ist über die thermische Dissoziation von Ammoniak bei hohen Temperaturen und Drücken zu sprechen. Nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich bei idealem Verhalten der Gase für die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}$$

Die Gleichgewichtskonstante ist wegen des starken Temperaturganges der spezifischen Wärme des Ammoniaks stark temperaturabhängig. Bei hohen Drücken müssen die Abweichungen realer Gase von den idealen Gasgesetzen berücksichtigt werden. Daher liegen die experimentell ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen von Ammoniak (22) (23) erheblich höher, als aus den bei relativ niedrigen Drücken bestimmten Werten von Haber (24) hervorgeht. Voraussetzung ist, daß sich Ammoniak an einem Katalysator mit Stickstoff und Wasserstoff im Gleichgewicht befindet.

Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_p bei hohen Drücken sind verschiedene Näherungsgleichungen mit druckvariablen Koeffizienten aufgestellt worden. So hat Larson (25) unter Heranziehung empirischer Gleichungen mit druckvariablen Koeffizienten die Ammoniakgleichgewichtskonzentrationen bis zu 700° C und 1000 atm Druck berechnet.

In der integrierten Form der van't Hoffschen Reaktions-

isochore

$$\log K_p = \frac{\alpha}{T} + \beta \log T + \gamma T + \delta T^2 + C$$

sind γ und C druckabhängig. Eine qualitative Abschätzung von K_p für den bei den Versuchsbedingungen herrschenden Druck von 3700 atm bei 400° C mit für γ und C extrapolierten Werten ergibt für die aus K_p berechenbare Ammoniakgleichgewichtskonzentration einen Wert von ~ 99 %, d.h., daß bei den herrschenden PT-Bedingungen das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite des Ammoniaks liegt. Voraussetzung für die Berechnung der Gleichgewichtskonzentration des Ammoniaks ist natürlich, daß sich das Gleichgewicht überhaupt einstellen kann. Diese Voraussetzung ist aber gegeben, da bei Drücken über 2000 atm die Ammoniaksynthese auch bei Abwesenheit spezifischer Katalysatoren vor sich geht, indem bei diesen extremen Bedingungen die Gefäßwandungen selbst katalytisch wirken und sich somit auch das Gleichgewicht einstellen kann (26). Auch experimentell (vgl. 2.1.3) ließ sich keine merkliche Dissoziation des Ammoniaks feststellen.

Es ist aber dennoch anzunehmen, daß unter den Reaktionsbedingungen das eingesetzte Diarsentrioxid durch den im Gleichgewicht vorhandenen Wasserstoff katalytisch reduziert worden ist.

Die Reduktion des Diarsentrioxids durch strömenden Wasserstoff unter Normaldruck beginnt bereits bei 185° C (27). Der Wert für die Ammoniakgleichgewichtskonzentration

bei 200° C und 1200 atm beträgt ebenfalls ~99 %. Da bei der Umsetzung von Diarsentrioxid mit Ammoniak in der Glasbombe das eingesetzte Oxid nur umkristallisiert und nicht reduziert wurde, kann sich offensichtlich das Ammoniakgleichgewicht unter den oben genannten PT-Bedingungen nicht einstellen.

1.3.2 Die Umsetzungen von Diarsenpentoxid mit überkritischem Ammoniak

Im Jahre 1906 untersuchten Rosenheim und Jacobsohn (28) eine Verbindung, die sie bei der Umsetzung von Diarsenpentoxid mit flüssigem Ammoniak erhalten hatten. Sie hielten das Reaktionsprodukt wegen der Möglichkeit des Ersatzes von NH_4^+- durch Pb^{2+}-Ionen für ein Imidoderivat des Ammoniummetaarsenates, bei dem ein Sechstel der Sauerstoffatome durch eine NH-Gruppe ersetzt sein sollte:

$$(NH_4)_2As_2O_5NH$$

Winkler (29) erhielt bei dem Versuch, diese Arbeit zu reproduzieren, Verbindungen, deren Zusammensetzung sehr schwankte (2 - 4 Mole Ammoniak je Mol Diarsenpentoxid). In einer eigenen Arbeit (11) wurde dann gefunden, daß Diarsenpentoxid mit flüssigem Ammoniak im Bombenrohr bei 130° C nach der Gleichung

$$As_2O_5 + 6NH_3 \longrightarrow (NH_2)_3AsO + (NH_4)_3AsO_4 \qquad (2)$$

umgesetzt wird. Dabei konnten die Reaktionsprodukte nicht getrennt werden; der Nachweis gelang mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen. Wegen der Empfindlichkeit der er-

haltenen Umsetzungsprodukte gegenüber Wasser war ein getrennter Nachweis der Amido- und Ammoniumgruppen nicht möglich. Alle Arsen-Stickstoff-Bindungen werden sofort hydrolysiert und der gesamte Stickstoff wird als Ammonium-Stickstoff gefunden. Hierin unterscheiden sich die Arsen-Stickstoff-Bindungen von den entsprechenden Phosphor-Stickstoff-Bindungen, bei denen sich in wässeriger Lösung Ammonium-, Amid- und Imid-Gruppen nachweisen lassen.

Das mit Ammoniak umzusetzende Diarsenpentoxid muß zunächst durch Entwässern seines Hydrates 3-Diarsenpentoxid-5-Wasser hergestellt werden. Die Literaturangaben über die Temperatur, bei der wasserfreies Diarsenpentoxid entsteht, schwanken im Bereich von 193° C - 440° C (30) (31) (32) (33) (34) (35) (36). Ebenso werden verschiedene Angaben über die Temperatur gemacht, bei der es zur Zersetzung des Diarsenpentoxids zu Diarsentrioxid kommt (31) (33) (34) (36) (37).

Zur Struktur des Diarsenpentoxids gibt es in der Literatur ebenfalls sich widersprechende Angaben. Aufgrund von Raman- und IR-Untersuchungen behaupten Sobolev und Cheremissinov (38), daß wasserfreies Diarsenpentoxid ein Molekülgitter aus As_4O_{10}-Einheiten mit der Symmetrie der Punktgruppe Td besitzt. In Wahrheit handelt es sich aber bei der von ihnen untersuchten Substanz um das 3-Diarsenpentoxid-5-Wasser (39).

Es existieren außerdem in der Literatur zwei verschiedene Röntgenpulverdiagramme. Das eine ist in der ASTM-Kartei

(XRPDF 1-0260), das andere in der Arbeit von Thilo und Winkler (40) veröffentlicht. In beiden Arbeiten fehlen Angaben zur Darstellung des untersuchten wasserfreien Produktes. Die veröffentlichten Puverdiagramme des Diarsenpentoxids sind mit keinem der bekannten Modifikationen des Diphosphorpentoxids isomorph. Eine genaue Strukturuntersuchung war bisher nicht möglich, da keine geeignenten Einkristalle zur Verfügung standen. Sowohl mit Diphosphorpentoxid als auch mit Diantimonpentoxid lassen sich Mischkristalle der Grenzzusammensetzung $AsPO_5$ und $SbAsO_5$ herstellen. Beide Mischkristalle sind mit Diarsenpentoxid isostrukturell (41). Aus diesen Ergebnissen schließt Thilo, daß das Diarsenpentoxid eine hochmolekulare Substanz ist, in der in einem Sauerstoffgitter die Arsenatome zur Hälfte in Tetraeder-, zur anderen Hälfte in Oktaederlücken eingelagert sind (5-wertiges Antimon hat gegenüber Sauerstoff immer die Koordinationszahl 6, während 5-wertiger Phosphor gegenüber Sauerstoff nur die Koordinationszahl 4 einnimmt).

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Entwässerungsversuchen (vgl. 2.2.1.1) im Vakuum bei 450° C konnte ein Produkt gewonnen werden, dessen Debyeogramm mit dem der ASTM-Kartei (XRPDF-1-0260) identisch war. Allerdings waren die Ergebnisse nicht immer reproduzierbar. Unter den gleichen Entwässerungsbedingungen wurden auch Debye-Scherrer-Aufnahmen erhalten, die ganz andere Linienabstände zeigten. Ebenso schwankten auch die analytisch bestimmten Arsen(V)Werte. Offensichtlich waren die so

As_2O_5 (40)		As_2O_5 bei 450° C entwässert		As_2O_5 (ASTM-Kartei) XRPLF 1-0260	
14,85	sst	14,8	sst	12,4	m
20,85	ss	20,65	s	15,8	m
21,4	ss			18,2	sst
22,1	ss	21,8	ss	22,1	ss
24,55	st	24,15	m	24,8	st
28,45	m	28,3	m	27,8	s
28,9	m			29,2	st
29,9	s			33,1	s
30,5	m	30,3	st	34,2	m
30,85	m			38,1	ss
37,1	m	36,7	s	39,8	s
37,55	s	37,9	s	41,5	s
42,3	m	41,8	s	43,0	ss
46,35	s	45,8	ss	44,8	ss
		47,6	s	48,1	ss
48,25	m	48,4	s	53,5	s
50,25	m	49,5	s		
		55,4	s		
		61,0	s		
		65,0	s		
		66,5	ss		
		67,4	s		

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach
ss = sehr schwach

Tabelle 1: Linienabstände gleicher Interferenzen von Diarsenpentoxid in mm, gleichbedeutend mit dem doppelten Glanzwinkel 2ϑ; Kameraradius = 57,30 mm; $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

dargestellten Produkte noch nicht völlig wasserfrei.

Blažek (35) hatte, wie vor ihm schon Menzies (30) und Kolarev (33), die paradoxe Erscheinung beobachtet, daß bei gegebener Temperatur die Dehydratationsstufe bei höherem Wasserdampfpartialdruck höher ist. Daher wurde versucht, wasserfreies Diarsenpentoxid durch Hydratentwässerung unter Normaldruck im Tiegelofen zu erhalten.

Bei den röntgenografischen Untersuchungen dieser Entwässerungsprodukte zeigte sich, daß ab 350° C ein Präparat erhalten wird, dessen Debye-Scherrer-Reflexe sich auch bei weiterer Temperaturerhöhung auf 450° C nicht mehr ändern. Ein Vergleich mit der von Thilo und Winkler (40) veröffentlichten Debye-Scherrer-Aufnahme zeigt, daß einige der dort gefundenen Reflexe fehlen, die übrigen zu etwas kleineren Θ-Werten verschoben sind (Tabelle 1). Das IR-Spektrum (Abb. 2) des bei 450° C erhaltenen Entwässerungsproduktes ist aber mit dem von Ladwig (39) veröffentlichten identisch. Eine genaue Zuordnung der Banden ist bisher nicht möglich. Allerdings ist es wahrscheinlich, daß es sich bei den vier Banden um 600 cm^{-1} (632 s / 598 sst / 570 s / 530 cm^{-1} m) um $As^{[6]}O_b$-Valenzschwingungen handelt ($As^{[6]}$ = Arsen(V) der Koordinationszahl 6, O_b = Brückensauerstoffatom, von Tetraedern an das $As^{[6]}$ koordiniert), während es sich bei den drei Banden bei 925 st / 820 sst / 770 cm^{-1} Sch, m um $As^{[4]}O_4$-Valenzschwingungen und bei den Banden bei 460 cm^{-1} sst und 450 cm^{-1} ss um $As^{[4]}O_4$-Deformationsschwingungen handelt (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter).

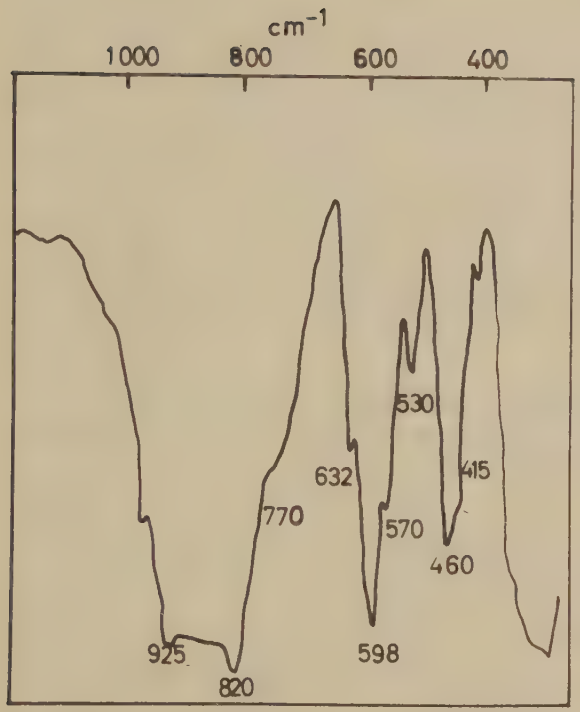


Abb. 2: IR-Spektrum von As_2O_5 (KBr-Preßling)

Die maßanalytische Bestimmung des Arsen(V) ergab den theoretischen Wert und die Ergebnisse waren bei verschiedenen Ansätzen reproduzierbar.

Das so hergestellte Diarsenpentoxid wurde zunächst im Bombenrohr bei 280° C und 1300 atm umgesetzt (vgl. 2.2.3). Die bei der Reaktion entstehenden Substanzen konnten nicht getrennt werden. Mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen ließen sich in dem Reaktionsgemisch Diammonium-

hydrogenarsenat, Diarsentrioxid und Ammoniummetaarsenit nachweisen. Daneben traten noch zusätzliche Reflexe auf, die keiner bekannten Substanz zugeordnet werden konnten. Offensichtlich wird bei den Reaktionsbedingungen das Diarsenpentoxid vom überkritischen Ammoniak teilweise reduziert, wodurch in das System zusätzlich Wasser gelangt. Dadurch kommt es zu Ammonolysereaktionen, deren komplizierter Verlauf bisher nicht aufgeklärt werden konnte.

Ritzt man dagegen die Glasbombe, in der die Reaktion stattfindet, vor der Umsetzung an, so daß sie unter den Reaktionsbedingungen an dieser Stelle springt, können die im überkritischen Ammoniak löslichen Substanzen aus der Glasbombe entweichen und an kälteren Teilen des Autoklavs wieder auskristallisieren. Bei dieser Umsetzungsmethode ist eine Trennung der Reaktionsprodukte möglich und das eingesetzte Diarsenpentoxid reagiert mit dem überkritischen Ammoniak bei den gleichen PT-Bedingungen wie oben nach folgender Gleichung:

$$2As_2O_5 + 7NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2HAsO_4 + 3NH_4AsO_2 + N_2 \qquad (3)$$

Nur das Ammoniummetaarsenit ist im überkritischen Ammoniak löslich und kristallisiert in Form von rhombischen Einkristallen im Verschlußkopf des in Abb. 13 dargestellten Autoklavs. Das ebenfalls gebildete Diammoniumhydrogenarsenat ist unter diesen Bedingungen unlöslich und verbleibt in der Glasbombe.

Pasteur (42) beschrieb als erster das Ammoniummetaarsenit, das er durch Abkühlen einer Lösung von Diarsentrioxid in

warmer wässeriger Ammoniaklösung erhielt. De Luynes (43) hielt die Existenz dieser Verbindung zwar für möglich, doch lieferten die Analysen keine der Formel NH_4AsO_2 entsprechenden Werte, da die Verbindung beim Trocknen Ammoniak verlor. Stavenhagen (44) konnte das von Pasteur beschriebene Salz überhaupt nicht erhalten. Erst Rosenkranz und Brand (45) isolierten bei der Umsetzung von Diarsentrioxid mit wässeriger Ammoniaklösung das Ammoniummetaarsenit einwandfrei. Das nach ihrer Vorschrift hergestellte Salz ist mit der aus der Umsetzung von Diarsenpentoxid mit überkritischem Ammoniak nach Gleichung (3) entstandenen Verbindung vollkommen identisch.

Die wasserhellen, glänzenden Kristalle werden an der Luft sofort trübe und verwandeln sich unter Abgabe von Ammoniak und Wasser in Diarsentrioxid. Abb. 3 zeigt das IR-Spektrum der Verbindung und Tabelle 2 eine Zuordnung der NH- sowie der AsO-Schwingungen.

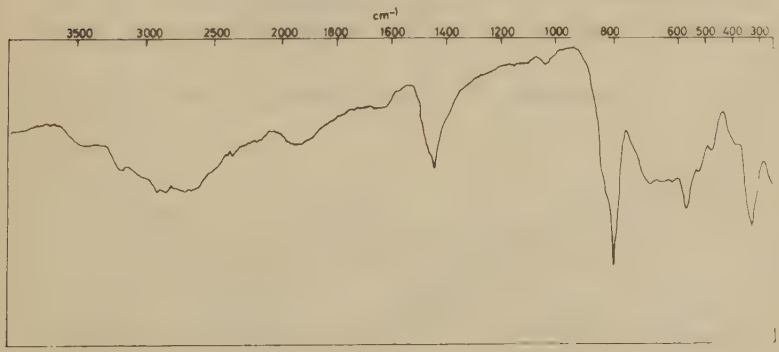


Abb. 3: IR-Absorptionsspektrum von NH_4AsO_2 (KBr-Preßling)

Wellenzahl (cm^{-1})	Int.	Zuordnung
3000	vb	ν -NH_4^+
1450	s	δ -NH_4^+
810	vs	ν -AsO
340	s	δ -AsO

vb = sehr breit
vs = sehr stark
s = stark

Tabelle 2: Bandenlage der AsO- und NH-Schwingungen (in cm^{-1}) im IR-Spektrum von NH_4AsO_2

Das bei der Reaktion ebenfalls gebildete Diammoniumhydrogenarsenat wurde maßanalytisch, röntgenografisch und IR-spektroskopisch untersucht. Die maßanalytisch bestimmten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten (vgl. Tab. 8 , S. 68). Ein nach einer Vorschrift von de Passillé (46) hergestelltes Präparat (vgl. 2.2.6) zeigt das gleiche IR-Spektrum und Debyeogramm. Eine Zuordnung der NH- und AsO-Schwingungen des IR-Spektrums (Abb. 4) gibt Tabelle 3.

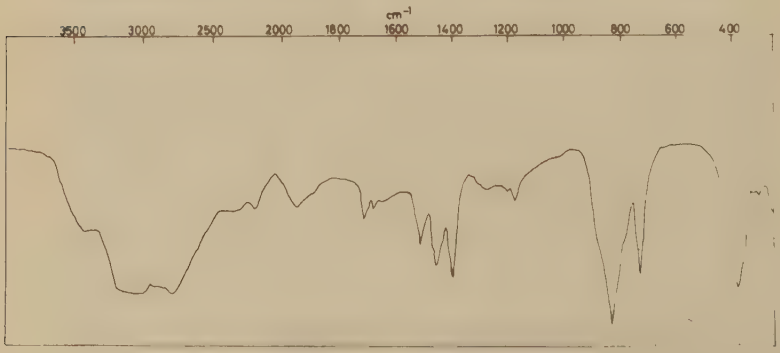


Abb. 4: Das IR-Spektrum von $(NH_4)_2HAsO_4$ (KBr-Preßling)

Wellenzahl (cm^{-1})	Int.	Zuordnung
3000	vb	ν -NH_4^+
1400	vs	δ -NH_4^+
1460	s	δ -NH_4^+
840	vs	ν_{as}-AsO_4^{3-}
740	s	ν_s-AsO_4^{3-}
375	vs	δ-AsO_4^{3-}

vb = sehr breit
vs = sehr stark
s = stark

Tabelle 3: Die Bandenlage der AsO- und NH-Schwingungen (in cm^{-1}) im IR-Spektrum von $(NH_4)_2HAsO_4$

Abb. 5 zeigt die Strichdiagramme nach Debye-Scherrer-Aufnahmen mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung von Diammoniumhydrogenarsenat (a) und Ammoniummetaarsenit (b).

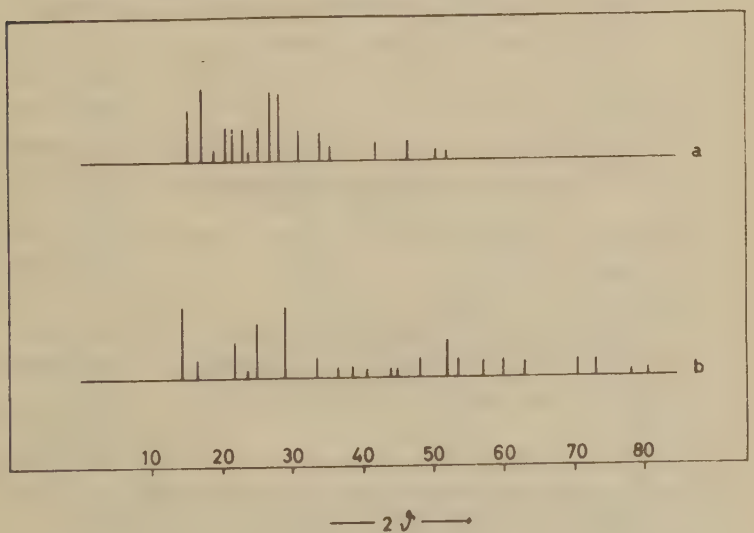


Abb 5: Strichdiagramme von $(NH_4)_2HAsO_4$ (a) und NH_4AsO_2 (b) nach Debye-Scherrer-Aufnahmen

1.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Ammonolyseversuche mit den Oxiden des Arsens unter ammonothermalen Bedingungen haben gezeigt, daß es nicht gelingt, definierte Verbindungen mit Arsen-Stickstoff-Bindungen zu synthetisieren. Tabelle 4 zeigt noch einmal die Ergebnisse der Umsetzungen der Oxide mit Ammoniak unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur.

Tabelle 4:

Umsetzung	Ausgangsstoffe	Reaktionsbedingungen (Temp., Druck, Zeit)	Ergebnis
1	As_2O_3 + NH_3 (11)	130° C, 110 atm, 6 d Reakt. in Glasbombe	keine Reakt.
2	As_2O_3 + NH_3	200° C, 1200 atm, 5 d Reakt. in Glasbombe	Umkristallisation
3	As_2O_3 + NH_3	400° C, 3700 atm, 5 d Hochdruckautoklav	Reduktion zu As
4	As_2O_5 + NH_3 (11)	130° C, 110 atm, 4 d Reakt. in Glasbombe	Bildung von $(NH_2)_3AsO$ + $(NH_4)_3AsO_4$
5	As_2O_5 + NH_3	280° C, 1300 atm, 5 d Reakt. in Glasbombe (Bombe intakt)	teilweise Reduktion des As_2O_5 Bildung von: As_2O_3, NH_4AsO_2, $(NH_4)_2HAsO_4$ + unbek. Verb.
6	As_2O_5 + NH_3	280° C, 1300 atm, 5 d Reakt. in Glasbombe (Bombe angeritzt)	teilweise Reduktion des As_2O_5 Bildung von: NH_4AsO_2 + $(NH_4)_2HAsO_4$

Da zu erwarten war, daß bei der Reaktion von Diarsenpentoxid mit überkritischem Ammoniak im Hochdruckautoklav unter den Reaktionsbedingungen der Umsetzung 3 aus Tab. 4

das eingesetzte Oxid vollständig zu Arsen reduziert wird, wurde von dieser Umsetzung abgesehen.

Die Hydrolyseempfindlichkeit aller bisher dargestellten Arsen-Stickstoff-Verbindungen zeigt, daß die Bindungsstärke der Arsen-Stickstoff-Bindung geringer ist, als die der Arsen-Sauerstoff-Bindung. Die Darstellung einer Arsen-Stickstoff-Verbindung aus einem Oxid und Ammoniak ist deshalb nur dann möglich, wenn man mit einem sehr großen Überschuß an Ammoniak das Gleichgewicht auf die Seite der Arsen-Stickstoff-Verbindung verschiebt. Außerdem kann die Solvolyse durch Temperaturerhöhung begünstigt werden.

Aber auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Ammonothermalsynthesen, bei denen diese Versuchsbedingungen gegeben waren, konnte nur das Diarsenpentoxid solvolysiert werden.

Vom Phosphor sind eine Reihe Ammoniumsalze von Amidophosphorsäuren bekannt, die auch bei der Ammonolyse von Diphosphorpentoxid teilweise gebildet werden (47) (48).

Entsprechende Ammoniumsalze von Amidoarsensäuren konnten bisher nicht isoliert werden. Bei der vollständigen Ammonolyse von Diarsenpentoxid unterhalb der kritischen Temperatur (Umsetzung 4, Tab. 4) bildet sich neben dem Triammoniumarsenat nur die Arsen-Stickstoff-Verbindung Arsensäuretriamid.

Bei der Umsetzung von Diarsenpentoxid mit Ammoniak unter ammonothermalen Bedingungen (Umsetzung 5 u. 6, Tab. 4) wird dagegen das eingesetzte Oxid teilweise vom Ammoniak

reduziert. Dabei wird neben Diarsentrioxid und Stickstoff auch Wasser gebildet. Das zusätzlich in das System eintretende Wasser verhindert die Bildung jeder Arsen-Stickstoff-Verbindung.

Ritzt man vor der Umsetzung das Bombenrohr an, so daß während der Reaktion der in Ammoniak lösliche Bestandteil aus der Glasbombe entweichen kann, setzt sich das Diarsenpentoxid in einer reproduzierbaren Reaktion vollständig zu Diammoniumhydrogenarsenat und Ammoniummetaarsenit um.

Ein besserer Weg aus einer Arsen-Sauerstoff-Verbindung eine Arsen-Stickstoff-Verbindung herzustellen besteht in der Ammonolyse der Ester des Arsens. So erhielt Winkler (29) bei der Ammonolyse des Triäthylesters der Arsensäure in guter Ausbeute Arsensäuretriamid.

Weitere Versuche sollten deshalb zeigen, ob man durch Ammonolyse eines Esters der arsenigen Säure zu einer einheitlichen Arsen(III)-Stickstoff-Verbindung gelangen kann.

1.3.4 Die röntgenografische Untersuchung von Ammoniummetaarsenit

Die Einkristalle des Ammoniummetaarsenits wurden vor den Untersuchungen unter Petroleum in Markröhrchen gefüllt. Es wurde $Cu_{K\alpha}$- und $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung verwendet.

Die Gitterkonstanten a und b sowie die Winkel α, β und γ wurden aus Äquator-Weissenberg-Aufnahmen mit c als Drehachse und aus Precession-Diagrammen der Ebenen (0kl) und (h0l) jeweils mit Hilfe der Reflexe (h00) und (0k0) berechnet.

Die Gitterkonstante c wurde aus der Drehkristallaufnahme mit der Drehachse (001) und aus den beiden Precession-Diagrammen (100) und (010) mit Hilfe der Reflexe 001 bestimmt.

Die Auswertung der Aufnahmen ergab, daß Ammoniummetaarsenit orthorhombisch kristallisiert. Allerdings treten auf den Weissenberg-Aufnahmen (vgl. Abb. 6, 7) neben scharfen Einzelreflexen auch Schwärzungskurven mit konstantem h und l auf, auf denen mehr oder minder scharfe Intensitätsmaxima zu erkennen sind.

Abb. 6:

Äquator-Weissenberg-Aufnahme von NH_4AsO_2 mit c als Drehachse. $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

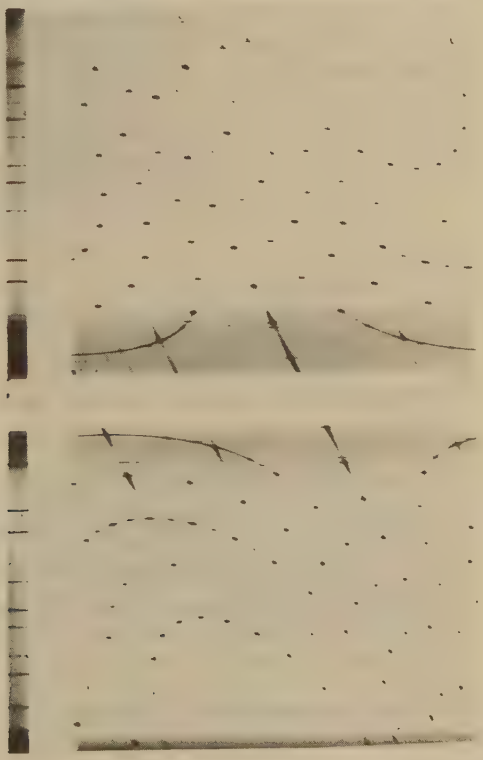
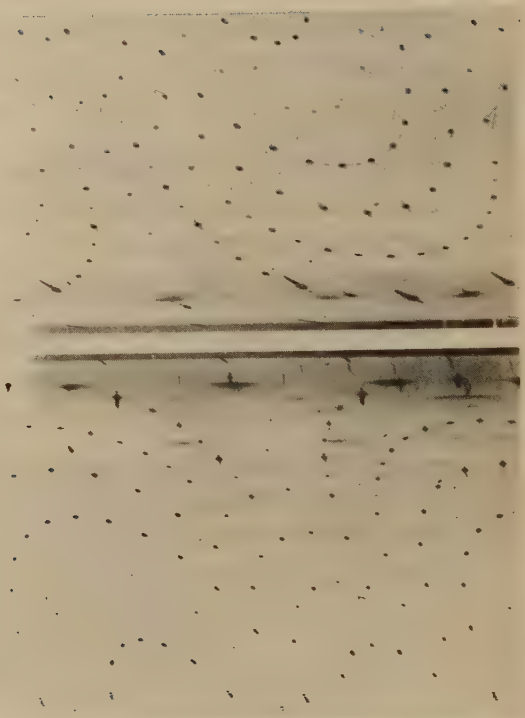


Abb. 7:

Weissenberg-Aufnahme der 1. Schichtlinie von NH_4AsO_2 mit c als Drehachse. $Cu_{K\alpha}$-Strahlung



Dabei sind für hkl (l = gerade) nur die Reflexe für h = ungerade diffus und für hkl (l = ungerade) nur die Reflexe für h = gerade diffus. Da ausserdem die Reflexe in Richtung h und l immer scharf abgebildet werden und die diffusen Reflexe in Richtung k auftreten, muß eine Überstruktur in Richtung der b-Achse angenommen werden (49). Unter Vernachlässigung der Überstruktur erhält man für die Gitterkonstanten die Werte:

$$a = 5{,}358\ \text{Å} \qquad b = 6{,}145\ \text{Å} \qquad c = 4{,}757\ \text{Å}$$

Bei der pyknometrisch bestimmten Dichte mit Einwaagen von 41,6 mg und 49,6 mg Ammoniummetaarsenit in ein

Pyknometer von v = 1 ml (Hilfsflüssigkeit Petroleumfraktion vom Siedebereich 200 - 220° C) wurden folgende Werte gefunden:

$$d_1 = 2{,}64_8 \text{ g/cm}^3 \qquad d_2 = 2{,}65_2 \text{ g/cm}^3$$

Damit ergibt sich ein Mittelwert für $d_{pyk.} = 2{,}65 \text{ g/cm}^3$. Eine Dichteabschätzung mit Biltzschen Volumeninkrementen (50) durch Summierung der Bestandteile des Ammoniummetaarsenits unter Annahme von As^{3+}, O^{2-} und NH_4^+ ergibt folgende Werte:

	V_E*		
As^{3+}	7	7	
O^{2-}	11	22	(2 V_E)
NH_4^+	19,5	19,5	
	$V_{NH_4AsO_2}$ = 48,5		

* die Werte sind auf den absoluten Nullpunkt reduziert
V_E = Atomvolumen

$$d = \frac{M_{NH_4AsO_2}}{V_{NH_4AsO_2}} = 2{,}58_3 \text{ g/cm}^3$$

Nach der Regel von Grüneisen (50) beträgt der Dichteunterschied zwischen d_0 (bei 0° K) und $d_{Schmelzpunkt} \sim 7{,}5$ %. Die Dichte bei Zimmertemperatur liegt also zwischen d_0 und $d_{Schmp.}$

$$d_{Schmp.}\ 2{,}38_9 < d < d_0\ 2{,}58_3$$

Unter Annahme von zwei Formeleinheiten für die Elementarzelle berechnet man für $d_{Röntgen} = 2{,}65_6 \text{ g/cm}^3$. Damit zeigt die röntgenografisch bestimmte Dichte nur eine gute Übereinstimmung mit dem pyknometrisch bestimmten Wert.

4ϑ	geschätzte Intensität	hkl
28,72	sst	020
33,0	s	100
43,9	m	120
47,15	ss	021
50,0	st	101
57,98	sst	121
66,8	s	200
73,1	ss	220
77,1	ss	012
81,0	ss	022
88,15	ss	051
89,6	ss	240
96,35	s	042
102,75	m	202
107,1	s	052
114,0	s	321
119,9	s	261
125,9	s	123
141,0	s	280
146,4	s	082
156,5	ss	163
161,6	ss	004

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach,
ss = sehr schwach

Tabelle 5: Indizierung der Debye-Scherrer-Aufnahme des NH_4AsO_2 (vgl. Abb. 5 (b))
Linienabstände in mm (= 4ϑ)
Kameraradius = 57,30 mm; $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Die systematischen Auslöschungen der Subzelle des Ammoniummetaarsenits ((001) mit l = 2n) deuten auf die Raumgruppe $P222_1$-D_2^2 (nach International Tables S. 103 (51)).

Unter Berücksichtigung der oben zitierten Intensitätsmaxima der Schwärzungskurven, die sich genau in der Mitte zwischen zwei Reflexen der Subzelle befinden, muß die b-Achse verdoppelt werden und man erhält für die Gitterkonstanten die Werte

$$a = 5{,}358\ \text{Å} \qquad b = 12{,}29\ \text{Å} \qquad c = 4{,}757\ \text{Å}$$

Diese Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Mit Hilfe dieser Gitterkonstanten lassen sich alle Reflexe der Debye-Scherrer-Aufnahme indizieren (vgl. Tabelle 5).

1.3.5 Die Umsetzungen von Arsenigsäuretriäthylester mit Ammoniak

1.3.5.1 Darstellung von Arsen-Stickstoff-Verbindungen

Metallhalogenide reagieren mit flüssigem Ammoniak

a) unter Bildung von Addukten

b) unter Bildung von Komplexen

c) unter Ammonolyse.

Nur Reaktion c) liefert die gewünschten Metall-Stickstoff-Verbindungen. Betrachtet man z.B. die Reaktionen von Metallhalogeniden der V. Hauptgruppe mit Ammoniak, stellt man fest, daß Halogenide mit stark ionischen Bindungen vorwiegend Addukte bilden, während mehr kovalent gebundene Metallhalogenide ammonolysiert werden. So reagiert Phosphortrichlorid je nach der eingesetzten Menge mit flüssigem Ammoniak zu Phosphortriamid, Phosphorimid-amid, Diphosphortriimid oder Phosphornitrid (52).

Arsentrihalogenide reagieren mit flüssigem Ammoniak zu Diarsentriimid, wobei das Produkt ab -40° C kontinuierlich Ammoniak verliert und bei Raumtemperatur eine der Formel $As_3N_4H_3$ entsprechende Zusammensetzung haben soll (13) (14)

$$2AsCl_3 + 9NH_3 \longrightarrow As_2(NH)_3 + 6NH_4Cl \qquad (4)$$

$$3As_2(NH)_3 \xrightarrow{\geq -40^\circ} 2As_3N_4H_3 + NH_3 \qquad (5)$$

Während die Ammonolyse von Antimontrichlorid nur teilweise unter Bildung von Antimonimidchlorid abläuft (53), bildet Wismuttrichlorid nur noch ein Ammin der Zusammensetzung $BiCl_3 \cdot 3NH_3$ (54).

Eine weitere Darstellungsmethode für die Gewinnung von Verbindungen mit Metall-Stickstoff-Bindungen der V. Hauptgruppe besteht in der Ammonolyse der Ester der Oxosäuren dieser Metalle. Voraussetzung für diese Reaktion ist, daß die Metall-Stickstoff-Bindung stärker ist als die Metall-Sauerstoff-Bindung, da anderenfalls keine spontane Reaktion zu erwarten ist. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, da sämtliche bisher dargestellten Arsen-Stickstoff-Verbindungen sehr leicht hydrolysieren. Daher ist mit Alkohol eine Alkoholyse zu erwarten. Tatsächlich tritt auch eine solche Alkoholyse ein, z.B. bei der Umsetzung 6 (55):

$$As_4(NR)_6 + 12ROH \rightleftharpoons 4As(OR)_3 + 6RNH_2 \qquad (6)$$

Eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach links erreicht man nur dann, wenn einer der Reaktionspartner aus dem Gleichgewicht entfernt werden kann. Dies gelingt bei der Umsetzung von Arsenigsäuretriäthylester mit flüssigem Ammoniak durch die Unlöslichkeit des gebildeten Ammonolyse-

produktes und außerdem durch den großen Überschuß an flüssigem Ammoniak.

Der Ester reagiert allerdings bei tiefen Temperaturen nicht mit flüssigem Ammoniak. Deshalb wurden die Umsetzungen bei verschiedenen Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des flüssigen Ammoniaks im Bombenrohr durchgeführt. Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen. Alle bei der Ammonolyse erhaltenen Produkte sind röntgenamorph. Das bei Zimmertemperatur hergestellte Produkt ist weiß, während alle bei höheren Temperaturen hergestellten Verbindungen gelbe Farben haben, wobei sich die Farbe mit Temperaturerhöhung vertieft. Die Abb. 8 - 11 zeigen die IR-Spektren des eingesetzten Esters und der Ammonolyseprodukte der Umsetzungen 1, 2 und 5 aus Tabelle 6. Abb. 12 zeigt zum Vergleich das IR-Spektrum der Arsen-Stickstoff-Verbindung, die durch Ammonolyse von Arsentrijodid erhalten wurde (vgl. 2.2.5). In Tabelle 7 sind die Frequenzen der IR-Spektren der Abb. 8 - 12 zusammengestellt.

.3.5.2 Deutung der IR-Spektren

Wird der Ester mit flüssigem Ammoniak bei 23° C im Bombenrohr umgesetzt, bleibt das Spektrum des Esters noch weitgehend erhalten (Tab. 7 und Abb. 8, 9). Im Bereich der NH-Valenzschwingung tritt eine neue Bande bei 3260 cm^{-1} auf. Außerdem kommt es zu einer breiten, nicht aufgelösten Absorption im Bereich von 550 - 800 cm^{-1}. Diese starke Absorption bleibt bei allen weiteren Reaktionsprodukten erhalten, während die Banden des Esters mit Erhöhung der

Tabelle 6: Die Umsetzungen von $As(OC_2H_5)_3$ mit NH_3

Versuch	Ausgangsstoffe	Reaktionsbedingungen (Temp., Druck, Zeit)	Farbe der Substanz	Analyse (vgl. Tab.8)	Atomverhältnis As : N
1	1,7 ml Ester + 15 ml NH_3	23° C, 9,3 atm, 3 d	weißes, amorphes Pulver	As 67,84 % N 12,49 %	1 : 0,985
2	1,7 ml Ester + 15 ml NH_3	70° C, 32,6 atm, 5 d	hellgelbes, amorphes Pulver	As 75,91 % N 15,23 %	1 : 1,07
3	1,7 ml Ester + 15 ml NH_3	210° C, 1400 atm, 5 d	Zersetzung zu Arsen	-	-
4	1,7 ml Ester + 15 ml NH_3	170° C, 1200 atm, 6 d	gelbes, amorphes Pulver	-	-
5	300 mg des Reaktionsproduktes von 4 + 15 ml NH_3	170° C, 1200 atm, 8 d	gelbes, amorphes Pulver	As 80,04 % N 18,75 %	1 : 1,25
6	320 mg des Reaktionsproduktes von 5 + 5 mg NaN_3 + 12,5 ml NH_3	300° C, 1300 atm, 4 d	gelbes, amorphes Pulver	As 79,9 % N 18,7 %	1 : 1,25
7	300 mg des Reaktionsproduktes von 5 + 8 mg NaN_3 + 6,58 g NH_3	350° C, 3500 atm, 7 d	Reduktion zu Arsen	-	-

Tabelle 7: IR-Absorptionsfrequenzen in cm^{-1} (vgl. Abb.8-12)

Abb. 8 $As(OC_2H_5)_3$	Zuordnung (56)	Abb. 9 Rktprd. 1 Tab. 6	Zuord.	Abb. 10 Rktprd. 2 Tab. 6	Zuord.	Abb. 11 Rktprd. 5 Tab. 6	Zuord.	Abb. 12 Umsetzung AsJ_4+NH_3
400 s	δ_s-As-$(OR)_3$	400 s	δ_s-As-$(OR)_3$	405 s	δ_s-As-$(OR)_3$	400 s	?	415 ss
450 s	δ_{as}-As-$(OR)_3$	-		-		-		-
608 s 650 st	ν-As-OC	550-800 sb, sst	?	550-800 sb, sst	?	550-810 sb, sst	?	550-810 sb, sst
757 m	ρ-CH_2							
893 st	ν-C-C	890 st	ν-C-C	890 st	ν-C-C	-		-
1031 sst	ν- O-C	1030 sst	ν- O-C	1030 sst	ν- O-C	1030 m	?	1030 st
1093 st 1162 m	ρ- CH_3	1090 st 1160 s	ρ-CH_3	1090 st 1160 s	ρ-CH_3	- 1160 m	? ?	- 1160 m
1292 ss 1363 s	δ- CH_2	1360 s	δ-CH_2	1360 Sch	δ-CH_2	-		-
1384 st	δ_s-CH_3	1380 st	δ_s-CH_3	1380 st	δ_s-CH_3	-		-
1443 m	δ_{as}-CH_3	1440 m	δ_{as}-CH_3	1440 s	δ_{as}-CH_3	-		-
1480 s	δ-CH_2	1480 s	δ-CH_2	1480 s	δ-CH_2	-		-
-		-		1620 ss	δ-NH	1625 ss	δ-NH	1625 s
2870 s	ν_s-CH_2	2865 s	ν_s-CH_2	2860 s	ν_s-CH_2	-		-
2892 s	ν_s-CH_3	2890 s	ν_s-CH_3	-		-		-
2925 s	ν_{as}-CH_2	2925 s	ν_{as}-CH_2	2920 s	ν_{as}-CH_2	-		-
2973 st	ν_{as}-CH_3	2970 s	ν_{as}-CH_3	2960 m	ν_{as}-CH_3	-		-
		3260 m	ν-NH	3260 st	ν-NH	3260 m	ν-NH	3260 st

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, sb = sehr breit, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter

Reaktionstemperatur verschwinden. Bekannt sind einige Untersuchungen über Salze der Amidophosphorsäuren und ähnlicher Verbindungen, deren IR-Spektren von Bellamy und Beecher (57) sowie Holmstedt und Larson (58) diskutiert wurden. Durch die Anwesenheit von Phosphor werden die NH-Valenz- und NH-Deformationsschwingungen wenig verändert, sie erscheinen bei Wellenlängen wie bei einfachen Aminen. Der PN-Valenzschwingung werden Banden um 715 cm^{-1} zugeordnet. Corbridge und Lowe (59) geben 700 cm^{-1} für die PN-Valenzschwingung an.

Für Arsen-Stickstoff-Verbindungen bedeutet dies, daß die NH-Valenzschwingungen mit nur geringer Abweichung von der Lage der Banden in den freien Aminen zu erwarten sind. Dies steht im Einklang mit den gefundenen Banden der hier erhaltenen Reaktionsprodukte (Tab. 7).

Aufgrund der gegen Phosphor größeren Masse des Arsens sollte die As-N-Valenzschwingung bei niederen Wellenzahlen als die PN-Valenzschwingung auftreten. In den durch Ammonolyse von Arsenigsäuretriäthylester erhaltenen Reaktionsprodukten tritt eine sehr breite nicht aufgelöste Absorption im Gebiet von 550 - 800 cm^{-1} auf. In diesem Bereich ist auch die As-N-Valenzschwingung zu erwarten, die sich allerdings wegen der Breite der Absorption nicht eindeutig zuordnen läßt.

1.3.5.3 Diskussion

Folgendes läßt sich zu den Ergebnissen der Ammonolyse sagen: Arsenigsäuretriäthylester wird von Ammoniak ammonolysiert. Die primär gebildeten Amido-Verbindungen

Abb. 8: IR-Spektrum vom $As(OC_2H_5)_3$ (in Nujol)

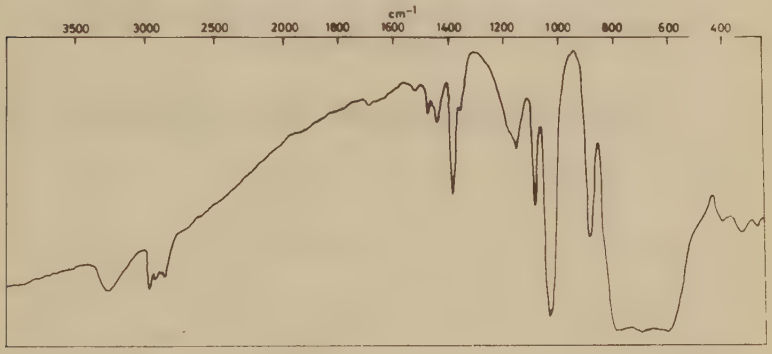


Abb. 9: Das IR-Spektrum des Raktionsproduktes 1 aus Tabelle 6 (KBr-Preßling)

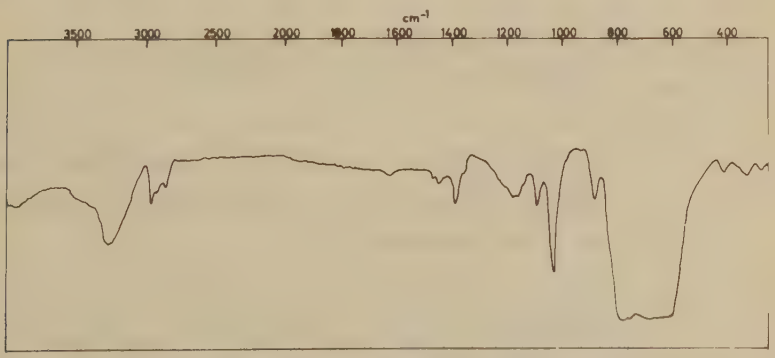


Abb. 10: Das IR-Absorptionsspektrum des Reaktionsproduktes 2 aus Tabelle 6 (KBr-Preßling)

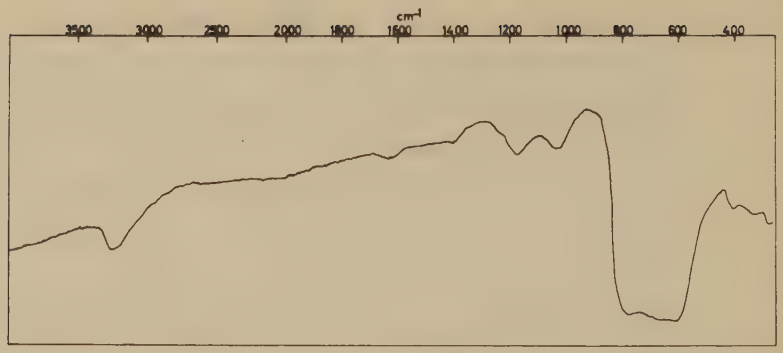


Abb. 11: Das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes 5 aus Tabelle 6 (KBr-Preßling)

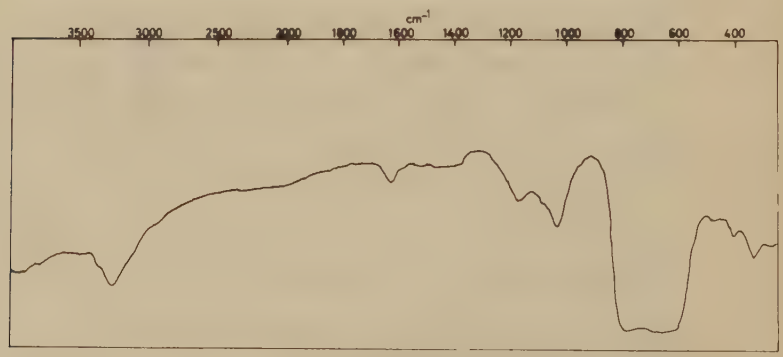


Abb. 12: Das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes der Umsetzung $AsJ_3 + NH_3$ (KBr-Preßling)

polymerisieren. Mit Erhöhung der Temperatur steigt der Polymerisations- und der Ammonolysegrad. Folgende Reaktionen sind möglich:

$$As(OC_2H_5)_3 + NH_3 \longrightarrow As(OC_2H_5)_2NH_2 + C_2H_5OH \quad (7)$$

$$As(OC_2H_5)_3 + 2NH_3 \longrightarrow As(OC_2H_5)(NH_2)_2 + 2C_2H_5OH \quad (8)$$

$$XAs(OC_2H_5)NH_2 \longrightarrow [-As(OC_2H_5)NH-]_x + XC_2H_5OH \quad (9)$$

$$[-As(OC_2H_5)NH-]_X + yNH_3 \longrightarrow [-As(OC_2H_5)_{x-y}(NH_2)_yNH-]_x + yC_2H_5OH \quad (10)$$

Daneben erleiden die in der Gleichung 9 und 10 formulierten kettenförmigen Polymeren bereits bei der Reaktionstemperatur einen thermischen Abbau unter Abspaltung von Ammoniak, wobei die Produkte zunehmend zweidimensional vernetzt werden. Bei Temperaturen oberhalb von 200° C kommt es zur Zersetzung des sich noch im Gleichgewicht befindenden Esters unter Abscheidung von metallischem Arsen (Tab. 6, Versuch 3). Daher läßt sich eine vollständige Ammonolyse nur dann erreichen, wenn der unumgesetzte Ester und der gebildete Alkohol aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Erst bei doppelter Umsetzung gelangt man zu einer Verbindung, die, wie Abb. 11 zeigt, keine alkoholischen Gruppen mehr enthält. Das Endprodukt der Ammonolyse hat ein Arsen-Stickstoff-Verhältnis von 1 : 1,25. Ähnliche Verhältnisse erhielten auch Remy und Tiedemann (13) sowie Tripathi (14) bei ihren Umsetzungen von Arsentrihalogeniden mit flüssigem Ammoniak. Läßt man z.B. Arsentrijodid mit flüssigem Ammoniak im Zweischenkelgefäß (60) bei -50° C reagieren (vgl. 2.2.5) und setzt das Umsetzungsprodukt nach Auswaschen des gebildeten Ammoniumjodids noch einmal im Bombenrohr bei 70° C mit flüssigem Ammoniak um, erhält man eine Arsen-Stickstoff-Verbindung, deren IR-Spektrum (Abb. 12) mit dem der doppelten Umsetzung völlig identisch ist, wie Abb. 11 und 12 sowie Tabelle 7 zeigen.

Auch bei der Ammonolyse von Triphenylarsin in Gegenwart von Kaliumamid bei Temperaturen oberhalb von 60° C erhält man polymere Amido- Imido-Verbindungen nicht ein-

heitlicher Zusammensetzung (61). Allerdings gibt es hier verschiedene röntgenkristalline Produkte, da es sich um Salze handelt.

Versuche, die gebildeten Arsen-Stickstoff-Verbindungen mit Hilfe von Mineralisatoren (Ammoniumjodid, Natriumazid) mit überkritischem Ammoniak zu kristallisieren, erbrachten ebenfalls nur wieder das eingesetzte röntgenamorphe polymere Produkt. Dabei trat auch bei Umsetzungen bis 300° C bei 1300 atm im Bombenrohr keine Zersetzung der eingesetzten Verbindung (Versuch 6, Tab. 6) ein. Bei weiterer Temperaturerhöhung (Umsetzung im Hochdruckautoklav) bis 350° C und 3500 atm Druck wird die eingesetzte Verbindung vollständig zu Arsen reduziert (Versuch 7, Tab. 6). Auch hier wird die Verbindung wahrscheinlich durch Wasserstoff reduziert, da Versuche gezeigt haben, daß die Arsen-Stickstoff-Verbindung erst oberhalb 400° C thermisch zersetzt wird.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 Apparatives

Für die Arbeiten unter ammonothermalen Bedingungen wurden die von Juza und Haug (62) und Juza, Jacobs und Gerke (6) ausgearbeiteten präparativen Methoden übernommen. Dabei wurden die dort beschriebenen Apparaturen geringfügig verändert.

2.1.1 Die Apparatur für Hochdruckversuche in Glasbomben

Die Abb. 13 zeigt die schematische Darstellung der Apparatur für Reaktionen in Glasbomben. Diese Anordnung konnte für Umsetzungen mit überkritischem Ammoniak bis zu 1500 atm und 300° C eingesetzt werden. Der Autoklav A ist über ein Übergangsstück durch eine vier Meter lange für einen Betriebsdruck von 1500 atm ausgelegte Kapillare K_1 mit einem Ventilblock V mit aufgebautem Manometer M verbunden. Vom Ventilblock führt eine weitere Stahlkapillare K_2 zu einem Hochdruckgaskompressor HV, der über die Stahlkapillare K_3 mit einer Stickstoffbombe verbunden ist. Die Kapillaren K_1 bis K_3, der Ventilblock mit aufgebautem Manometer mit Stahlrohrfeder für 0 - 3000 atm sowie der Hochdruckgaskompressor 1000 HK 3 mit maximalem Enddruck von 1000 atm stammen von der Firma A. Hofer, Mühlheim (Ruhr).

Der Versuchsautoklav A wurde von der Firma Deutsch & Neumann, Berlin, gebaut. Es handelt sich um eine Hochdruckbombe mit selbstdichtender Einfachkonus-Dichtung.

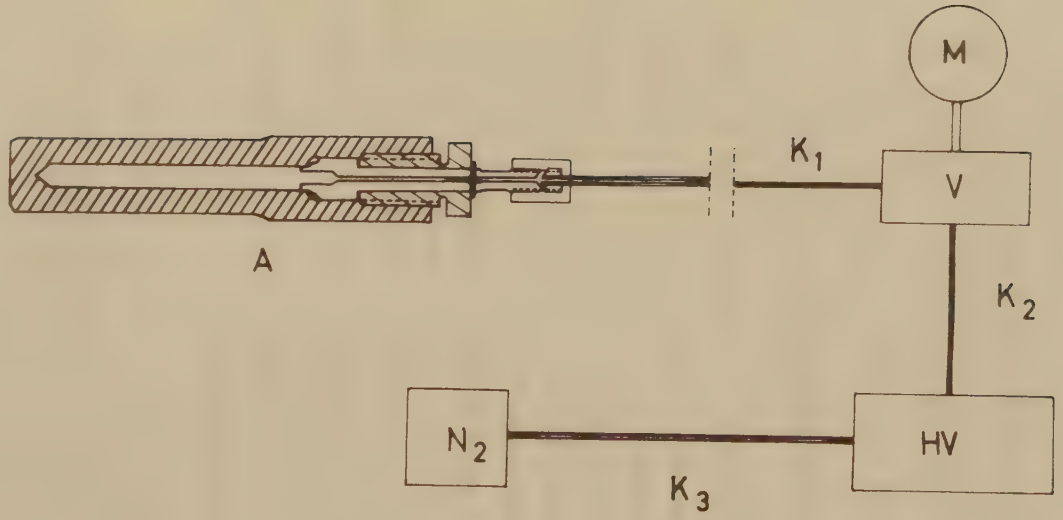


Abb 13: Die Apparatur für Hochdruckversuche in Glasbomben

Hier einige Daten über den Autoklav:

Zulässiger Betriebsdruck	1500 atm
zulässige Betriebstemperatur	300° C
Inhalt	0,1 l

Druckgefäß und Verschlußkopf bestehen aus dem Material X 5 Ni Cr Ti 2615 (Markenbezeichnung Turbotherm 1525 T) der Gebr. Böhler & Co. AG, Düsseldorf.
Die Verschlußschraube besteht aus dem Werkstoff 24 Cr Mo 5 (Markenbezeichnung MC 30) der Deutschen Edelstahlwerke AG, Krefeld.
Beheizt wurde der Autoklav mit einem Strahlungsofen für 220 V Wechselspannung, ebenfalls von der Firma Deutsch & Neumann.

2.1.2 Der Hochdruckautoklav

Da einige Untersuchungen mit überkritischem Ammoniak bis zu Drücken von 4000 atm bei Temperaturen von 400° C ausgedehnt werden sollten, mußte ein Auoklav gebaut werden, der unter diesen extremen Bedingungen eingesetzt werden konnte.

Juza und Jacobs (6) verwendeten bei der Konstruktion ihrer Hochdruckautoklaven als Material den hochwarmfesten Stahl Vakumelt ATS 115 der Deutschen Edelstahlwerke AG, Krefeld. Daten siehe DEW-Druckschrift 1132/2, April 1964. Die stark wolframhaltige Kobaltlegierung (C 0,1 %, Cr 20 %, Ni 10 %, W 15 %, Fe 3 %, Rest Cobalt) hatte sich bei ihren Arbeiten voll bewährt. Nach den ersten Versuchen war zwar die Oberfläche im Druckraum ihrer Autoklaven mit einer dünnen

Nitridschicht bedeckt, die aber nach mechanischem Polieren das Material vor weiterem Angriff durch das Ammoniak schützte.

Obwohl sich der Stahl nur sehr schwer bearbeiten läßt, wurde für den Bau unseres Autoklavs das gleiche Material verwendet. Bei der Konstruktion des Autoklavs war zu berücksichtigen, daß das Lösungsmittel Ammoniak gasförmig in den Reaktionsraum gelangen muß und sich erst dort kondensiert. Abb. 14 zeigt einen Schnitt durch den verschraubten Autoklav. Die Abb. 15 - 18 zeigen die Einzelteile. Alle Abmessungen sind den Zeichnungen zu entnehmen.

Der Autoklavenkopf mit den Teilen 2 - 7 auf Abb. 14 besteht aus einer modifizierten Bridgman-Dichtung. Das Prinzip dieser Dichtung ist, daß der Verschluß mit steigendem Innendruck mittels eines deformierbaren Dichtungsringes selbsttätig dichtet. Dabei liegt der Druck auf dem Dichtungsring (7) stets über dem Höchstdruck im Autoklav. Bei Autoklavenverschlüssen, die nicht selbst abdichten, nimmt mit steigendem Druck im Inneren durch Temperaturerhöhung auch die Ausdehnung der Verschlußstempel zu. Dies führt schließlich zum Undichtwerden der Autoklaven.
(2) in Abb. 14 und 15 zeigt die Druckschraube mit dem Sägezahngewinde. Durch sie wird der Kupferdichtungsring (7) gegen den Konus am Dichtungsstempel (4) gepreßt. Mit Hilfe der vier Inbusschrauben M 8 aus V 4 A (6) wird die Anzugsplatte (3) gegen die Kugelmutter (5) gepreßt und damit gleichzeitig der Dichtungsstempel (4) in den Dichtungsring aus Kupfer (7) hineingezogen. Um nach beendeter Reaktion den Autoklav leichter öffnen zu können, ist dem

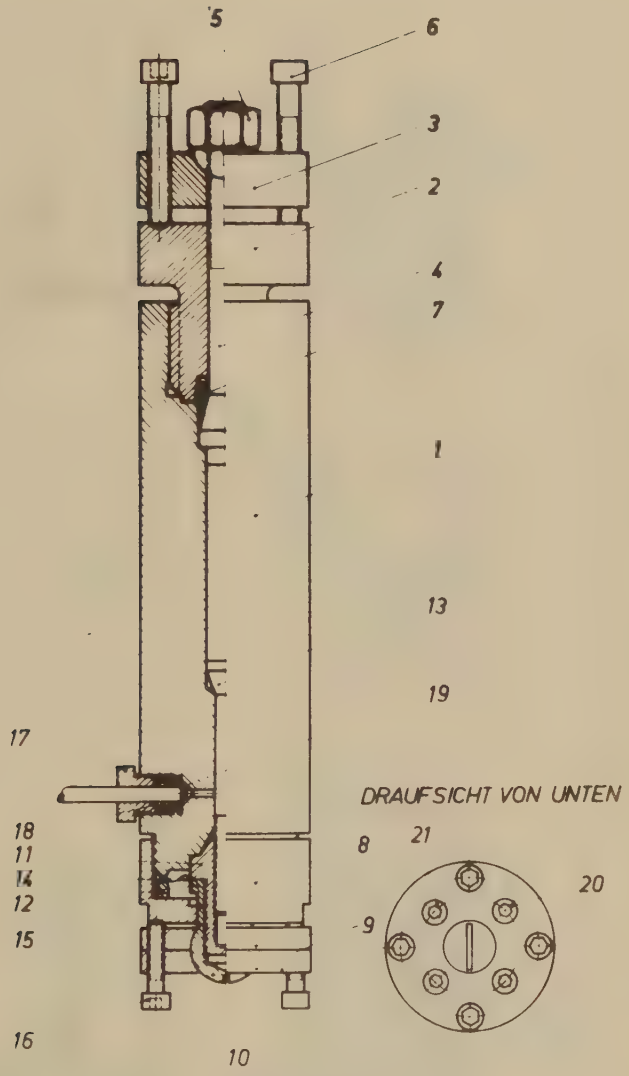


Abb. 14: Der Hochdruckautoklav

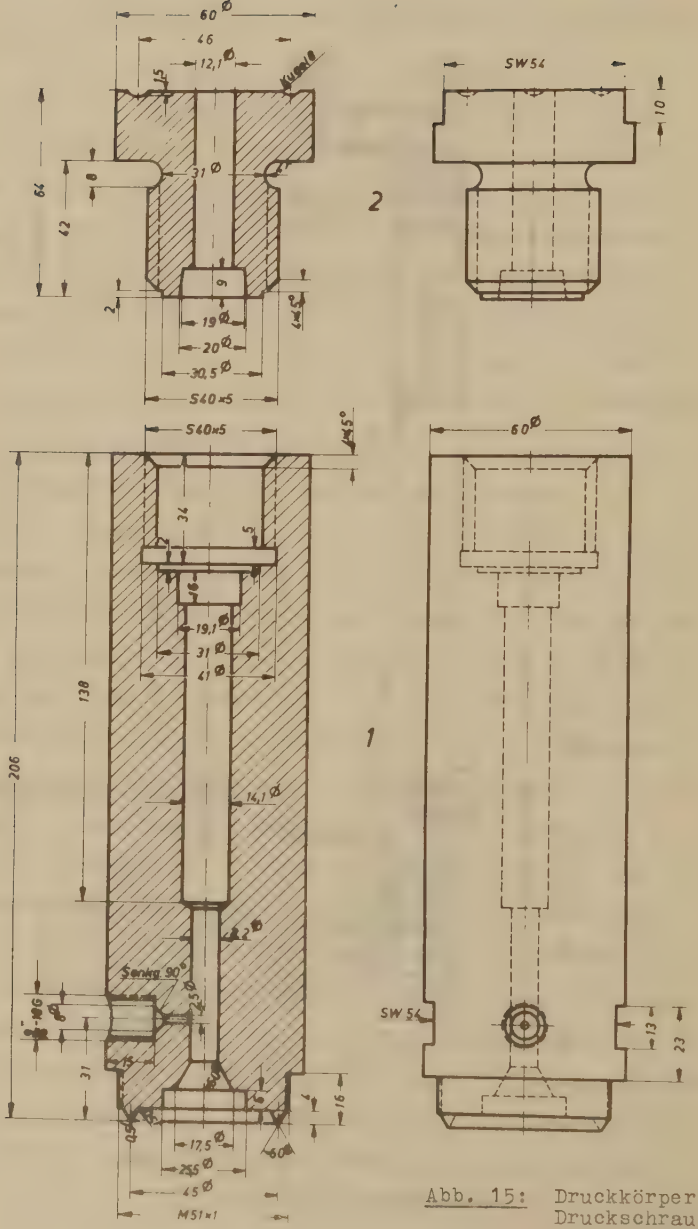


Abb. 15: Druckkörper und Druckschraube des Hochdruckautoklavs

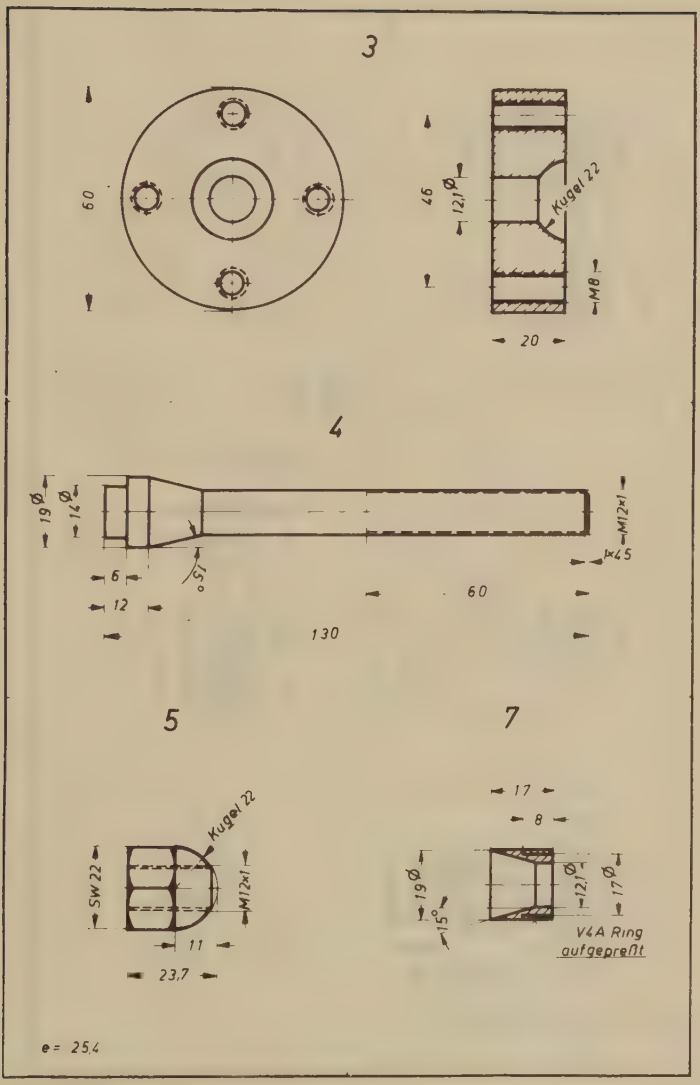


Abb. 16: Anzugsplatte, Dichtungsstempel, Kugelmutter und Kupferdichtungsring des Hochdruckautoklavs

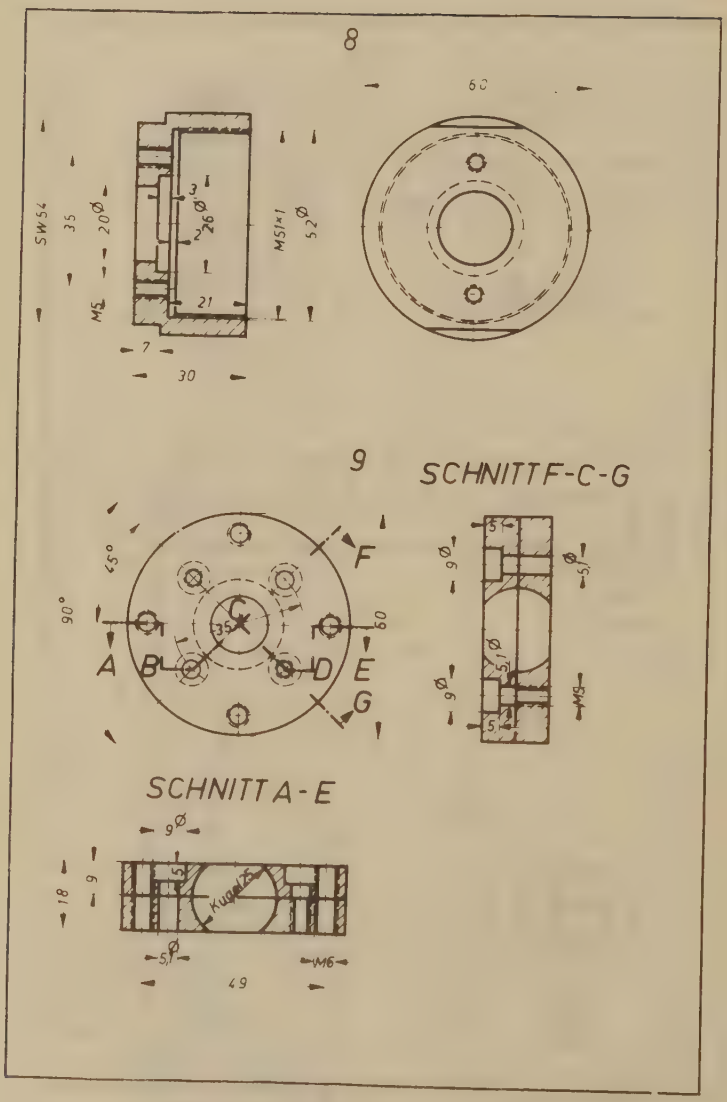


Abb. 17: Überwurfmutter und Kugelplatte des Hochdruckautoklavs

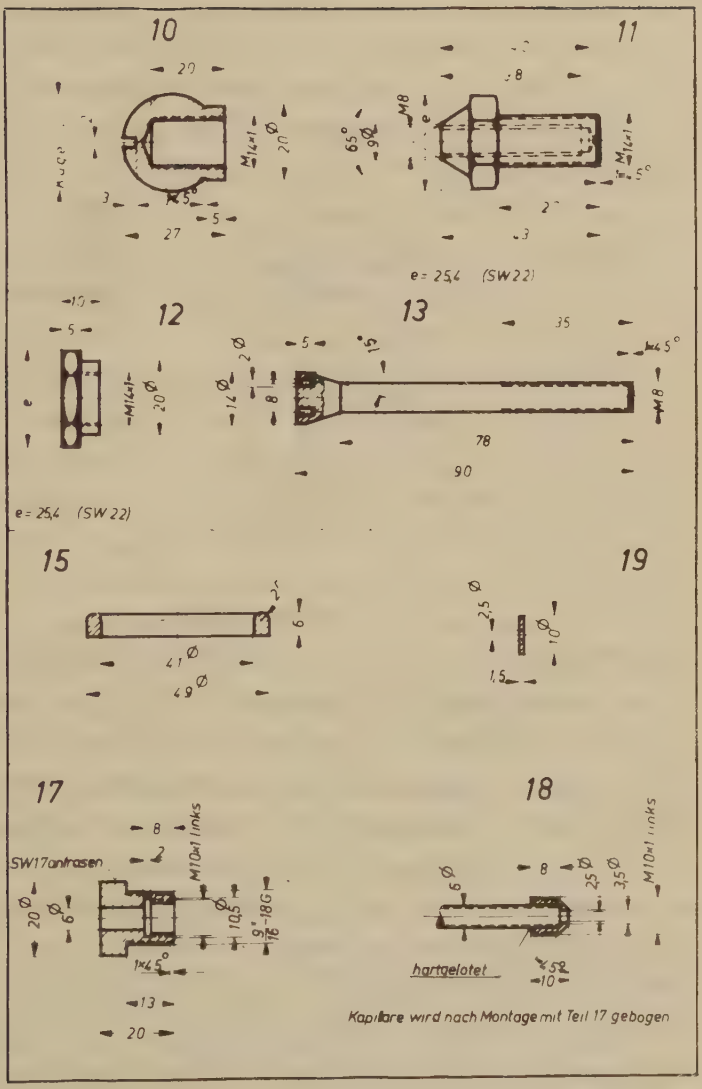
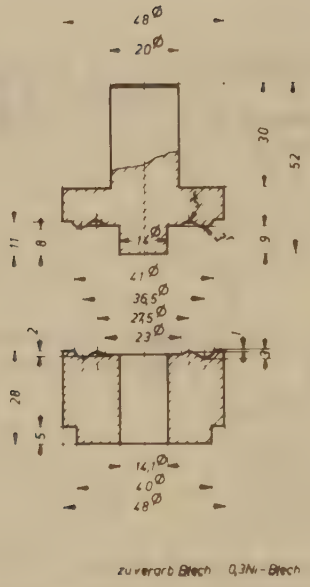


Abb. 18: Kugelmutter, Stempelhalter, Kontermutter, Stempel, Dichtungsring, Dichtungsscheibe, Dichtungsschraube, Kapillare des Hochdruckautoklavs

Abb. 19: Biegestanze für Teil 14



Kupferring am oberen Teil ein leicht konisch gedrehter V 4 A-Ring aufgepaßt. Die Kugelmutter (5) soll bei nicht gleichmäßigem Anziehen der Inbusschrauben (6) ein leichtes Verkanten des Dichtungsstempels (4) ausgleichen. Damit wird verhindert, daß sich der Dichtungsstempel verzieht. (1) zeigt den Druckkörper mit einer Bohrung von 14 mm Durchmesser. Die Teile (8) - (19) dienen zum Füllen des Autoklavs mit gasförmigem Ammoniak. Der Stempel (13) dichtet den Druckkörper (1) mit einer Konusdichtung ab. Der Stempel (13) führt in den Stempelhalter (11). Dieser wird zusammen mit der Kontermutter (12) auch zum Träger der Membrane (14). Die Membrane aus Nickel wird durch die Überwurfmutter (8) und den Dichtungsring (15) gegen

eine Lippe am Druckkörper (1) gepreßt. Sie verschließt damit den Autoklav vakuumdicht. Auf den Stempelhalter (11) wird eine Kugelmutter (10) geschraubt, die ihren Sitz zwischen den beiden Teilen der Kugelplatte (9) hat. Wie aus der Abb. 14 zu entnehmen ist, befinden sich in der Kugelplatte (9) vier M 5-Bohrungen und vier M 4-Bohrungen. Durch zwei Inbusschrauben M 4 (21) aus V 4 A werden die beiden Kugelhälften der Platte montiert. Die übrigen sechs Inbusschrauben (zwei M 4 (20) und vier M 5 (16) aus V 4 A) führen die Stempelbewegungen aus. Zum Einlassen von Ammoniak werden die beiden Inbusschrauben M 4 (20) in die Überwurfmutter (8) gedreht, wodurch sich der Stempel etwa 0,5 mm in den Autoklav hineinbewegt. Dabei schließt neben der Membrane auch die Konusdichtung am Stempelhalter (11) gegen die Außenluft ab. Da die Bohrung, in der sich der Stempel (13) befindet, um etwa 0,2 mm größer als der Durchmesser des Stempels ist, kann in dieser Stellung das Ammoniak über die Kapillare (18), an der sich ein Normalschliff N 14,5 befindet, in den Autoklav gelangen. Auf die Kapillare (18), die an ihrem Ende kegelförmig zugedreht ist, ist ein Kragen aufgelötet. Die Dichtungsschraube (17) preßt die so vorbereitete Kapillare gegen eine etwa 1 mm starke Dichtungsscheibe aus Kupfer (19).

Ist der Hochdruckraum mit Ammoniak gefüllt, werden die beiden Inbusschrauben M 4 (20) wieder aus der Überwurfmutter (8) geschraubt und mit Hilfe der vier äußeren Inbusschrauben M 5 aus V 4 A (16) wird der Autoklav ver-

schlossen. Auch hier soll die Kugelmutter (10) ein Verkanten bei nicht gleichmäßigem Anziehen der Schrauben verhindern.

Da nach dem Füllen des Autoklavs die beiden Inbusschrauben M 4 (20) aus der Überwurfmutter entfernt werden, stehen zwei Bohrungen für die Aufnahme von Thermoelementen zur Verfügung. An den Teilen (1), (2) und (8) sind jeweils Schlüsselweiten von 54 mm angefräst. Durch sie kann der Autoklav beim Öffnen und Schließen in einem Schraubstock festgehalten werden. Außerdem kann an der Schlüsselweite an (1) eine Halterung befestigt werden, mit deren Hilfe der Autoklav an einem Stativ befestigt wird.

Alle Gewinde sind Rechtsgewinde.

2.1.2.1 Zusammenbau

Alle Gewinde, außer an (17), werden mit Molykote HSC bestrichen. Zunächst erfolgt der Zusammenbau der Teile (8) bis (19). Die Membrane (14) besteht aus einem Nickelblech von 0,3 mm Stärke (Abb. 19 zeigt die Biegestanze, mit der das Nickelblech gestanzt wurde). Die Membrane wird zwischen dem Stempelhalter (11) und der Kontermutter (12) befestigt. Zur besseren Dichtung wird vor dem Festziehen der Kontermutter zwischen Membrane und Stempelhalter und Membrane und Kontermutter noch je ein etwa 0,5 mm starker Kupferring gelegt. Nachdem zwischen Membrane und Lippe des Druckkörpers und Membrane und Dichtungsring (15) ebenfalls je ein 0,5 mm starker Kupferring gelegt wurde, wird durch Festziehen der Überwurfmutter (8) der Autoklav

durch die Membrane nach außen hin abgedichtet. Darauf wird der Dichtungsstempel (13) mit einem Spezialschlüssel in den Stempelhalter geschraubt. Dabei darf der Stempel nur soweit geschraubt werden, daß der Abstand zum Anschlag etwa 0,5 - 1 mm beträgt. Hierdurch ist das Spiel des Stempels festgesetzt, das später zum Ein- und Auskondensieren des Ammoniaks benötigt wird. Nun wird zunächst die Kugelmutter (10) mit Molykote HSC bestrichen und zwischen den beiden Teilen der Kugelplatte (9) mit Hilfe der beiden Inbusschrauben M 4 (21) befestigt. Dann wird die so vorbereitete Kugelmutter (10) auf den Stempelhalter (11) geschraubt und mit einem Schraubenzieher festgezogen. Jetzt erst werden die vier Inbusschrauben M 5 (16) in die Kugelplatte (9) geschraubt und mit einem Drehmomentschlüssel (Drehmoment 50 cm Kp) gegen die Überwurfmutter (8) geschraubt; sie greifen dort in entsprechende Aussparungen und machen so ein seitliches Weglaufen unmöglich. Dabei wird auch der Dichtungsstempel fest angezogen. Nun kann der Autoklavenkopf mit den Teilen (2) bis (7) zusammengesetzt werden. Zunächst wird die Kupferdichtung (7) auf den Dichtungsstempel (4) geschoben und dieser in seine Passung gesetzt. Dann wird die Druckschraube (2) mit einem 54 mm Maulschlüssel bis zum Anschlag fest eingeschraubt. Nachdem die vier Inbusschrauben M 8 (6) aus V 4 A in die Anzugsplatte (3) geschraubt worden sind, wird die Platte über den Stempel (4) geschoben. Dabei werden die Inbusschrauben in den auf der Druckschraube dafür vorgesehenen Aussparungen fixiert. Nun wird die Kugelmutter (5) auf

den Stempel geschraubt und festgezogen. Durch Anziehen der Inbusschrauben M 8 (6) mit einem Drehmoment von 70 cm Kp ist der Autoklav vollständig zusammengebaut.

2.1.2.2 Beheizen des Autoklavs

Beheizt wird der Autoklav in einem Schießofen. Der Ofen besteht aus einem Heizmantel und einem Einsatz, mit dem der Autoklav in den Schießofen geschoben werden kann. Die beiden Öffnungen des Ofens werden mit zwei etwa 60 mm starken aus Diatomiterde zurechtgeschnittenen Steinen verschlossen. Zur Messung und Regelung der Temperatur wurde ein Zweipunktregler mit induktivem Abgriff in Verbindung mit Ni/Cr-Ni-Thermoelementen verwendet. Zur Aufnahme der isolierten Zuleitungen für die Thermoelemente enthielten die Diatomitsteine entsprechende Bohrungen. Mit Hilfe eines Stelltrafos wird der Autoklavenheizstrom auf den optimalen Wert einreguliert (gleiche Ein- und Ausschaltzeiten). Bei 400° C trat über die Länge des Autoklavs ein Temperaturgefälle von 15° C auf.

2.1.2.3 Druckprüfung

Zunächst muß das Volumen des Autoklavs bestimmt werden. Ist diese Größe bekannt, kann mit Hilfe der einkondensierten Menge Ammoniak aus den extrapolierten Kurven gleichen spezifischen Volumens (Abb. 1) bei vorgegebener Temperatur der Druck abgelesen werden.

Zur Volumenbestimmung wird der Autoklav mit 0,1-n HCl gefüllt und verschraubt. Die in dem Gewinde haftende

Säure wird mit einer Drehschieberpumpe abgepumpt. Dazu wird der Autoklav in die evakuierbare Schleuse einer Dry-box gebracht. Nach dem Abpumpen wird der Autoklav geöffnet und die Säure mit 0,1-n NaOH titriert.

Die Titrationen ergaben für das Volumen:

$$\overline{V}_{Autoklav} = 11{,}8 \text{ ml}$$

2.1.3 Das Tensieudiometer

Die in den Autoklav einzukondensierende Menge Ammoniak wird gasvolumetrisch bestimmt. Dazu wurde ein Tensieudiometer von definiertem Volumen gebaut. Die Apparatur (Abb. 20) wird über H_1 an das Verteilungsrohr V der Hochvakuumapparatur, die bei (11) beschrieben ist, angeschlossen.

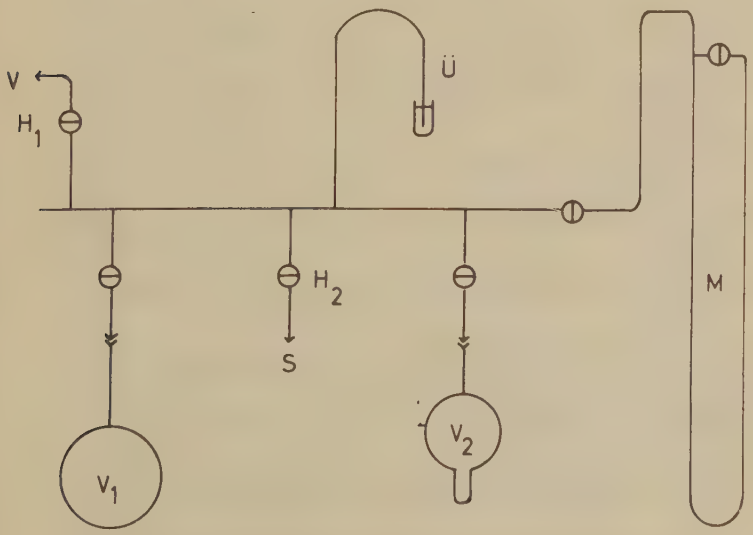


Abb. 20: Das Tensieudiometer

Das Tensieudiometer besteht aus den Glaskolben V_1 und V_2, dem Überdruckventil Ü und dem Manometer M. Zur leichteren Volumenkorrektur ist in den linken Schenkel des Manometers eine graduierte 25 ml-Bürette eingeschmolzen, da das Volumen zu berücksichtigen ist, das durch Senken des Quecksilbermeniskus unter die "Nullstellung" im linken Schenkel des Manometers auftritt. Das Gesamtvolumen bis zur graduierten Bürette beträgt 2996,6 ml.

Das Ammoniak gelangt über den Hochvakuumhahn H_1 in das Tensieudiometer. Über S ist der mit Methanol-Trockeneis gekühlte Autoklav mit der Apparatur verbunden. Durch Öffnen von Hochvakuumhahn H_2 wird das Ammoniak in den Autoklaven kondensiert. Die einkondensierte Menge Ammoniak in Gramm errechnet sich aus den Gasgesetzen. Ist die festgelegte Menge Ammoniak einkondensiert, wird der Autoklav 24 Stunden auf die vorherbestimmte Temperatur aufgeheizt. Nach dem Abkühlen des Autoklavs wird die in ihm verbliebene Menge Ammoniak wieder gasvolumetrisch bestimmt. Die Versuchsergebnisse zeigten, daß die zurückgemessene Menge Ammoniak stets kleiner war als die einkondensierte. Dabei wurde ein Teil des Ammoniaks für die Azotierung der Metalloberfläche im Druckraum verbraucht. Der größte Teil entweicht aber nach dem Abkühlen des Autoklavs. Durch den hohen Innendruck bei den Versuchsbedingungen werden die Dichtungen deformiert, wodurch sie bei Zimmertemperatur nicht mehr unter der durch die Inbusschrauben ausgeübten Zugspannung stehen. Eine merkliche thermische Dissoziation des Ammoniaks kann nach den Ergebnissen der Druckprüfung

ausgeschlossen werden, da in keinem Fall nach dem Abkühlen des Autoklavs auf -70° C ein Überdruck festgestellt werden konnte. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen aus dem Arbeitskreis von Juza (6) (8).

Die Druckprüfungen ergaben, daß der Autoklav bei hohem Innendruck dicht ist.

2.1.4 Die Aufsprengvorrichtung

Die Umsetzungen der Substanzen mit überkritischem Ammoniak bis zu Temperaturen von 300° C und Drücken bis 1500 atm wurden in Glasbomben durchgeführt (vgl. 2.2). Nach beendeter Reaktion mußten die Bomben unter Feuchtigkeitsausschluß aufgesprengt werden. Hierzu wurde eine einfache Glasapparatur gebaut (Abb. 21). Sie besteht aus einem Kühlfinger A mit seitlich angesetzter 14,5er Hülse und einem Zwischenstück B mit einem Hochvakuumhahn mit versetzter Bohrung. Über das Zwischenstück B kann die Vorrichtung an das Verteilungsrohr der Hochvakuumanlage, die bei (11) beschrieben ist, angeschlossen werden. Die vorher mit einem Glasschneider angeritzte Glasbombe wird in den Kühlfinger A gebracht und die seitlich angesetzte Hülse mit einem Schliffstopfen verschlossen. Durch Anlegen eines Hochvakuums wird die Apparatur zunächst getrocknet. Darauf wird der Kühlfinger mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Ist das flüssige Ammoniak in der Glasbombe fest geworden, wird unter Stickstoffgegenstrom der Schliffstopfen am seitlichen Ansatz von A entfernt und die

Glasbombe mit einem glühenden Glasstab aufgesprengt. Der seitliche Schliffansatz kann nun entweder mit einem Stopfen oder durch Anbringen eines zweiten Glasschenkels (2-Schenkelapparatur) verschlossen werden. Nachdem nach Anlegen eines Vakuums das Schutzgas abgepumpt ist, kann das Ammoniak entweder nach Auftauen in den zweiten Schenkel der Apparatur dekantiert oder direkt aus der Glasbombe abgepumpt werden.

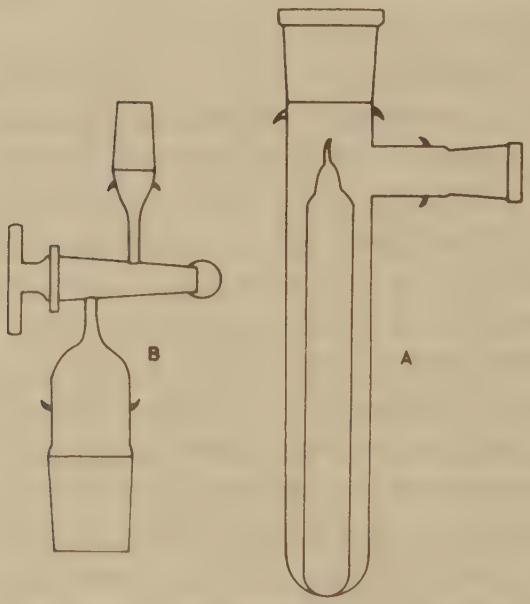


Abb. 21: Die Aufsprengvorrichtung

2.1.5 Sonstige Geräte und Untersuchungsmethoden

Alle Vorbereitungen der Präparate für Röntgenuntersuchungen, IR-Absorptionsmessungen, quantitative Bestimmungen der Bestandteile und weitere Analysenmethoden mußten, da die Präparate hydrolyseempfindlich waren, in einer Dry-box unter trockenem Stickstoff vorgenommen werden. Der Aufbau der Dry-box entspricht im wesentlichen dem von Heners (63) beschriebenen Argon-Trockenkasten.

2.1.5.1 Röntgenuntersuchungen

Das Einbringen der Substanzen in Röntgenkapillaren aus Quarz oder Markröhrchen aus Lindemann-Glas für Pulveraufnahmen und Einkristalluntersuchungen wurde mit Hilfe der bei (11) beschriebenen Abfüllvorrichtung ausgeführt. Von den Präparaten wurden asymmetrische Aufnahmen nach Straumanis (kleine Kamera Ø 57,30 mm, große Kamera Ø 114,6 mm) mit nickelgefilterter $Cu_{K\alpha}$-Strahlung angefertigt. Mit den Einkristallen wurden Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionaufnahmen sowohl mit nickelgefilterter $Cu_{K\alpha}$-Strahlung als auch mit zirkongefilterter $Mo_{K\alpha}$-Strahlung angefertigt.

2.1.5.2 IR-Absorptionsmessungen

Zur Herstellung von KBr-Preßlingen wurden die Substanzen in der Dry-box in einem Achat-Mörser pulverisiert und mit trockenem KBr verrieben. Nach Einbringen der so vorbereiteten Substanz in die ebenfalls in die Dry-box eingeschleuste Pillenpresse wurde das Preßwerkzeug dort

wieder zusammengesetzt. Hierdurch waren die Präparate beim anschließenden Pressen weitgehend vor Hydrolyse geschützt. Auch die Herstellung von Nujol-Suspensionen und das Zusammensetzen der KBr-Fenster wurde in der Dry-box ausgeführt. Die Absorptionsspektren wurden an einem "Infrared Spectrophotometer IR 10" der Firma Beckmann vermessen.

2.2 Versuchsbeschreibungen

2.2.1 Herkunft und Darstellung der Ausgangssubstanzen

Da die Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt werden mußten, wurde als Arbeitsgas Stickstoff verwendet. Seine Reinigung und Trocknung ist bei (11) beschrieben.

Das einer 5 l Stahlflasche entnommene Ammoniak wurde durch festes KOH vorgetrocknet und anschließend mit Natriummetall (64) getrocknet. As_2O_3 (Arsenolith) war von der Firma E. Merck AG, Darmstadt, p.A. hergestellt. Vor dem Gebrauch wurde die Substanz einen Tag im Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet.

2.2.1.1 Darstellung von Diarsenpentoxid

Wasserfreies As_2O_5 wurde durch Entwässern von Diarsenpentoxidhydrat reinst ($3As_2O_5 \cdot 5H_2O$) von der Firma E. Merck AG erhalten.

Nach Simon und Thaler (32) zerfällt das Hydrat im Vakuum bereits von 120° C an in As_2O_5 und H_2O, von etwa 0,5 Mol H_2O an verläuft die Entwässerung aber außerordentlich langsam und erfordert starke Temperaturerhöhung, so daß auch im Vakuum bei 450° C erst vollständig wasserfreies

As_2O_5 erhalten werden soll. Beim Nacharbeiten dieser Vorschrift konnten die Ergebnisse nicht reproduziert werden (vgl. 1.3.2). Schon Menzies und Potter (30) und Kolarev (33) stellten fest, daß die Entwässerung vollständiger und schneller in feuchter als in trockener Atmosphäre verläuft. Zur Entwässerung wurden deshalb etwa 10 g des Hydrats vier Tage auf 300° C in einem Tiegelofen erhitzt. Das auf diese Weise erhaltene, stark zusammengesinterte Produkt wurde zermörsert und darauf noch vier Tage bei 450° C im Tiegelofen entwässert. Das so erhaltene Produkt war wasserfrei. Das Ergebnis konnte bei jedem neuen Ansatz reproduziert werden.

2.2.1.2 Die Darstellung des Arsenigsäuretriäthylesters

Der Arsenigsäuretriäthylester wurde nach einem Verfahren von Kolditz und Hass (65) aus Arsentrichlorid und Natriumalkoholat hergestellt. In einem von Pfaff (66) zur Darstellung größerer Mengen Ester beschriebenen Apparatur wurden 41,5 ml frisch destilliertes Arsentrichlorid mit aus 75 g (3,25 Mol) Natrium und 950 ml absolutem Alkohol hergestellten Natriumalkoholat (100 %iger Überschuß) umgesetzt. Mit einem Rotationsverdamper wurde zunächst der Ester zusammen mit dem Alkohl vom entstandenen Natriumchlorid und dem überschüssigen Natriumalkoholat abgetrennt. Die Trennung des Alkohols vom Ester erfolgte durch Destillation über eine Widmer-Spirale. Die Fraktion zwischen 165° und 167° C wurde für die Umsetzungen verwendet. Der Ester muß wegen seiner Hydrolyseempfindlichkeit in einer Inertgasbürette unter Stickstoff aufbewahrt werden.

2.2.1.3 Die Darstellung von Arsentrijodid

Arsentrijodid wurde aus Jod und Arsen in Schwefelkohlenstoff hergestellt (67). Dazu kocht man eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit einem Überschuß von Arsenpulver unter Rückfluß, bis die Jodfarbe verschwunden ist, filtriert rasch ab und läßt auskristallisieren. Die erhaltenen Kristalle wurden aus Äther zweimal umkristallisiert.

2.2.2 Die Umsetzungen von Diarsentrioxid mit überkritischem Ammoniak

2.2.2.1 Die Umsetzungen in der Glasbombe

In ein gut getrocknetes 30,5 ml-Bombenrohr von 2 mm Wandstärke, das über einen Schliff an das Verteilungsrohr der bei (11) beschriebenen Hochvakuumanlage angeschlossen werden kann, wird unter Stickstoffgegenstrom 0,5 g gut getrocknetes, fein pulverisiertes As_2O_3 gegeben. Nach Anbringen des Bombenrohres an das Verteilungsrohr wird durch Anlegen eines Hochvakuums von 10^{-5} Torr die Anlage nochmals sorgfältig getrocknet. In der Zwischenzeit kondensieren in der Ammoniakanlage der Hochvakuumapparatur (11) etwa 50 ml Ammoniak über Natrium vor. Nach dem Trocknen der Anlage werden zunächst 20 ml Ammoniak in ein ebenfalls an das Verteilungsrohr angebrachtes, graduiertes mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr kondensiert. Dabei wird nur die mittlere Fraktion des vorkondensierten Ammoniaks verwendet. Nach Kühlung des Bombenrohres mit flüssigem Stickstoff werden 20 ml Ammoniak auf das As_2O_3 aufkondensiert. Anschließend

wird das unter Vakuum stehende Bombenrohr mit einem Sauerstoffgebläse abgeschmolzen. Die so vorbereitete Bombe wird nach dem Auftauen des Ammoniaks bei Zimmertemperatur in den Bombenraum des Autoklavs von Abb. 13 gebracht. Aus dem Volumen der abgeschmolzenen Glasbombe und der einkondensierten Ammoniakmenge läßt sich für die vorher bestimmte Reaktionstemperatur der Ammoniakdruck aus der grafischen Darstellung der Abb. 1 bestimmen. Nach Verschließen des Autoklavs wird ein Stickstoffgegendruck, der ein Explodieren der Bombe beim Aufheizen verhindern soll, durch Komprimieren von Stickstoff mit dem Gaskompressor HV der Abb. 13 erzeugt. Nach beendeter Reaktion wird der Stickstoffgegendruck über das Ventil V in Abb. 13 wieder abgelassen und die Glasbombe aus dem Autoklav genommen. Anschließend wird die Bombe unter Kühlung angeritzt und in der Aufsprengvorrichtung (Abb. 21) in der dort beschriebenen Weise geöffnet (vgl. 2.1.4). Nach Abdampfen des Ammoniaks wird die Aufsprengvorrichtung mit der Glasbombe in die Dry-box eingeschleust und das Reaktionsprodukt dort in ein Schlenkrohr umgefüllt.

2.2.2.2 Die Umsetzungen im Hochdruckautoklav

Zunächst wird ein Rohr von 5 cm Länge und 9,6 mm Innendurchmesser (Außendurchmesser 10 mm) aus Feinsilber von der Firma G. Rau, Pforzheim, gut gesäubert und getrocknet. Durch Umfalten wird die eine Seite mechanisch verschlossen und das so vorbereitete Rohr im Vakuum ausgeheizt, um es weicher zu machen. Nach Feststellen des Gewichtes wird es mit etwa 260 mg gut getrocknetem As_2O_3 gefüllt,

und nach Bestimmung der genauen Einwaage verschließt man auch das andere Ende des Rohres mechanisch. Das so vorbereitete Rohr wird in den Hochdruckautoklav gelegt und dieser, wie auf S. 51 beschrieben, verschlossen. Über eine Schliffverbindung bringt man nun den Autoklav an das Tensieudiometer (vgl. 2.1.3) und evakuiert durch Anlegen eines Hochvakuums. Durch Division des freien Volumens des Autoklavs ($\bar{V}_{Autoklav} - V_{Silberrohr} - V_{As_2O_3}$) durch das spezifische Volumen, das durch die vorher festgelegten PT-Daten aus Abb. 1 gegeben ist, erhält man die Ammoniakmenge, die man durch das Tensieudiometer einkondensieren muß. Der mit der errechneten Menge Ammoniak gefüllte und verschlossene Autoklav wird nun in den Schießofen gebracht und aufgeheizt. Nach vier Tagen läßt man den Autoklav wieder abkühlen und bringt ihn an das Tensieudiometer, um das Ammoniak wieder zurückzumessen. Ist alles Ammoniak zurückkondensiert, wird der Autoklav mit Stickstoff belüftet. Nach Lockerung der Hauptschraube schleust man den Autoklav mit dem Drehmomentschlüssel in die Dry-box. Erst dort wird er aufgeschraubt und das Präparat entnommen.

2.2.3 Hydrothermalsynthesen mit Diarsenpentoxid

Etwa 1 g wasserfreies As_2O_5 wird mit der vorher bestimmten Menge Ammoniak nach der bei 2.2.2 beschriebenen Weise im abgeschmolzenen Bombenrohr umgesetzt. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsprodukt in der Dry-box in ein Schlenkrohr umgefüllt.

Bei späteren Umsetzungen von As_2O_5 mit Ammoniak wurde die abgeschmolzene Bombe mit flüssigem Stickstoff gekühlt und, nachdem das flüssige Ammoniak fest geworden war, angeritzt. Nach dem Auftauen bringt man die so vorbereitete Glasbombe in den Autoklav. Man komprimiert nun den Stickstoff mit dem Kompressor auf 900 atm und heizt den Autoklav auf die vorher bestimmte Temperatur auf. Nach beendeter Reaktion läßt man nach Abkühlen des Autoklavs den Stickstoffgegendruck zusammen mit dem Ammoniak, der aus der aufgesprengten Glasbombe entwichen ist, über das Ventil V in Abb.13 ab. Nun schraubt man die Kapillare K_1 vom Autoklav und verschließt ihn schnell mit einem Blindstopfen. Nach Lockerung der Verschlußschraube schleust man den Autoklav in die Dry-box und öffnet ihn dort. Hier werden die getrennten Reaktionsprodukte bis zur weiteren Untersuchung in Schlenkrohre umgefüllt.

2.2.4 Die Ammonolyse von Arsenigsäuretriäthylester

Aus einer Inertgasbürette bringt man 1,7 ml Ester (10^{-2} Mol) unter Stickstoffgegenstrom in ein 25 ml Bombenrohr und schließt die Glasbombe über eine Schliffverbindung an die Hochvakuumanlage (11) an. Nun kondensiert man 15 ml flüssiges Ammoniak auf den Ester und schmilzt die Bombe mit einem Sauerstoffgebläse ab. Unterhalb der Zimmertemperatur ist keine Reaktion zu beobachten. Beim Umschütteln der Bombe wird der spezifisch schwerere Ester im flüssigen Ammoniak suspendiert und setzt sich nach einer Zeit wieder ab. Erst bei etwa 20° C ist eine Ammonolyse zu beobachten. Es fällt ein milchig-

weißes Produkt aus. Nach Aufsprengen der Glasbombe wird das Ammoniak in den an die Aufsprengvorrichtung (vgl. 2.1.4) angebrachten zweiten Schenkel abdekantiert. Nun pumpt man das Ammoniak, den Alkohol und den unumgesetzten Ester ab und isoliert anschließend das Präparat in der Dry-box.

Bei der Ammonolyse unter ammonothermalen Bedingungen werden jeweils 1,7 ml Ester in der Glasbombe mit 15 ml flüssigem Ammoniak nach der unter 2.2.2 beschriebenen Weise bei den in Tabelle 6 für die Versuche 2 - 4 angegebenen Temperaturen umgesetzt.

Nach der Isolierung des Reaktionsproduktes von Versuch 4 aus Tabelle 6 wird ein Teil des Präparates in der Drybox in ein anderes Bombenrohr umgefüllt und ein weiteres Mal mit flüssigem Ammoniak bei 170° C umgesetzt. Erst danach füllt man das Reaktionsprodukt in ein Schlenkrohr und entnimmt jeweils kleine Proben für die weiteren Untersuchungen. Für die Umsetzung der Arsen-Stickstoff-Verbindung im Hochdruckautoklav bei 350° C und 3500 atm (Versuch 7 Tabelle 6) bringt man 300 mg der Verbindung in der bei 2.2.2 beschriebenen Weise in ein Silberrohr und gibt das zugefaltete Rohr in den Hochdruckautoklav. Nun wird am Tensieudiometer die berechnete Menge Ammoniak einkondensiert und danach der Autoklav aufgeheizt. Nach vier Tagen wird die Temperatur langsam heruntergeregelt. Nach dem Abkühlen entnimmt man dem Autoklav das Silberrohr in der unter 2.2.2 beschriebenen Weise.

2.2.5 Die Umsetzungen von Arsentrijodid mit Ammoniak

Auf 1 g gut getrocknetes Arsentrijodid wird in einer 2-Schenkelapparatur 30 ml flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Nach etwa einer Stunde ist die bei -60° C durchgeführte Ammonolyse beendet. Das Reaktionsprodukt wird nun so lange mit flüssigem Ammoniak gewaschen, bis es vollkommen jodidfrei ist (etwa 10mal). Nach dem Abpumpen des Ammoniaks erwärmt man auf Zimmertemperatur, wobei sich das vorher weiße Produkt nach hellgelb verfärbt. Von dem auf diese Weise erhaltenen Reaktionsprodukt füllt man 400 mg in der Dry-box in eine Glasbombe und setzt die Arsen-Stickstoff-Verbindung in der unter 2.2.2 beschriebenen Weise noch einmal mit flüssigem Ammoniak bei 70° C um.

2.2.6 Die Darstellung von Diammoniumhydrogenarsenat

Das $(NH_4)_2HAsO_4$ kann nach einer Vorschrift von de Passillé (46) dargestellt werden. Dazu leitet man in eine kalte, konzentrierte Lösung von H_3AsO_4 bis zur alkalischen Reaktion Ammoniak ein und fällt das Salz mit Äthanol. Nach Absaugen der Kristalle wird mehrmals mit Äthanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum bei 10^{-4} Torr getrocknet. Das gut getrocknete Salz ist an trockener Luft beständig; an feuchter Luft geht es unter Ammoniakabgabe in das $NH_4H_2AsO_4$ über.

2.2.7 Die Darstellung von Ammoniummetaarsenit

Nach der Vorschrift von Brand und Rosenkranz (45) werden 10 g Diarsentrioxid in 75 ml 5 %iger Ammoniaklösung unter gelindem Erwärmen gelöst und die Lösung sofort

filtriert. Man versetzt das Filtrat mit 25 ml 25 %iger Ammoniaklösung und läßt einige Stunden in einem verschlossenen Erlenmeyer im Eisschrank abkühlen. Die abgeschiedenen Kristalle werden in einem mit trockenem Ammoniakgas gefüllten Exsikkator über Calciumoxid getrocknet.

3. ANALYSEN

Die unter 2.2.2 bis 2.2.7 hergestellten Substanzen wurden auf ihren Arsen- und Stickstoffgehalt untersucht.

As^{3+} wurde nach einer Vorschrift aus dem Göschen-Band "Massanalyse" (68) bestimmt. Dazu werden 0,1 - 0,15 g der Substanz in etwa 10 ml 1-n Natronlauge gelöst. Danach muß die Lösung sofort mit etwa 12 ml 1-n Schwefelsäure angesäuert werden, da alkalische Arsenitlösungen durch Luftsauerstoff allmählich zu Arsenatlösungen oxydiert werden. Nach Zugabe von 2 g reinem Natriumhydrogenkarbonat wird die Lösung auf ungefähr 200 ml verdünnt und nach Versetzen mit Stärkeindikator bis zur bleibenden Blaufärbung mit einer 0,1-n Jodlösung titriert.

As^{5+} wurde nach einer Vorschrift von Rosentahler (69) (70) jodometrisch bestimmt. In einer Glasstöpselflasche wurden 100 mg Substanz mit einer Mischung von 11,5 ml konzentrierter Schwefelsäure und 40 ml Wasser übergossen und in der Hitze gelöst. Nach dem Abkühlen wurden 5 g $NaHCO_3$ und anschließend 1,5 g KJ zugefügt, der Kolben

wurde verschlossen und nach 10 Minuten das freigewordene elementare Jod mit 0,1-n Thiosulfatlösung titriert.

NH_2- und NH-Gruppen wurden ebenso wie NH_4^+ durch Kochen mit KOH-Lösung als Ammoniak abdestilliert, da Arsen-Stickstoff-Bindungen beim Lösen sofort hydrolysiert werden. Das abdestillierte Ammoniak wurde in einem abgemessenen Volumen 0,1-n H_2SO_4-Lösung aufgefangen und der Überschuß der Säure gegen Mischindikator pH. 7 zurücktitriert.

Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Ausgangsstoffe	Reaktions-bedingungen	Substanz	gefunden	berechnet
$As_2O_3 + NH_3$	200°C, 1200 atm (v_s=1,95 cm^3/g)		As 75,7 % N -	
		As_2O_3		As 75,7 %
$3As_2O_5 \cdot 5H_2O$	400°C, 1 atm	As_2O_5	As 65,2 %	As 65,19 %
$As_2O_5 + NH_3$	280°C, 1300 atm (vs=2,2 cm^3/g)	$(NH_4)_2HAsO_4$	As 42,5 % N 15,9 %	As 42,58 % N 15,99 %
		NH_4AsO_2	As 60,0 % N 11,15 %	As 59,79 % N 11,18 %
$As_2O_3+NH_3+H_2O$	30°C, 1 atm	NH_4AsO_2	As 60,3 % N 11,05 %	As 59,79 % N 11,18 %
$As_2O_5+NH_3+H_2O$	10°C, 1 atm	$(NH_4)_2HAsO_2$	As 42,67 % N 15,92 %	As 42,58 % N 15,99 %
$As(OC_2H_5)_3+NH_3$	23°C, 9,3 atm		As 67,84 % N 12,49 %	
$As(OC_2H_5)_3+NH_3$	70°C, 32,6 atm		As 75,91 % N 15,23 %	
$As(OC_2H_5)_3+NH_3$	170°C, 1200 atm (v_s=1,85 cm^3/g)		As 80,04 % N 18,75 %	
		AsN		As 84,25 % N 17,75 %
		$As_3N_4H_3$ (12)		As 79,19 % N 19,74 %

Tabelle 8: Analysenergebnisse

4. ZUSAMMENFASSUNG

Für die Umsetzungen von Arsen-Sauerstoff-Verbindungen mit überkritischem Ammoniak wurden Apparaturen gebaut und eingerichtet.

Diarsentrioxid (Arsenolith) wird bei der Umsetzung mit Ammoniak im überkritischen Gebiet bei 200° C und 1200 atm im Bombenrohr umkristallisiert. Setzt man Diarsentrioxid bei noch höheren Temperaturen und Drücken (z.B. 400° C und 3700 atm) mit Ammoniak im Hochdruckautoklav um, wird es zu Arsen reduziert.

Diarsenpentoxid wird im Bombenrohr bei 280° C und 1300 atm von überkritischem Ammoniak teilweise zu Arsen(III) reduziert. Von den Verbindungen des 3- und 5-wertigen Arsens, die bei der Reaktion gebildet werden, konnten Ammoniummetaarsenit, Diammoniumhydrogenarsenat und Diarsentrioxid identifiziert werden. Eine weitere bei der Umsetzung gebildete Verbindung konnte nicht aufgeklärt werden, da sie sich nicht von den anderen Produkten trennen ließ. Ritzt man vor der Umsetzung des Oxids mit dem überkritischen Ammoniak bei den gleichen PT-Bedingungen das Bombenrohr an, können die Reaktionsprodukte getrennt werden. Unter den Umsetzungsbedingungen springt das Bombenrohr und die im überkritischen Ammoniak löslichen Substanzen können aus dem Bombenrohr entweichen. In reproduzierbarer Reaktion setzt sich dabei das Diarsenpentoxid vollständig nach folgender Gleichung um:

$$2As_2O_5 + 7NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2HAsO_4 + 3NH_4AsO_2 + N_2 \qquad (3)$$

Das bei der obigen Reaktion gebildete Ammoniummetaarsenit wurde röntgenografisch untersucht. Die Auswertung der Precession-, Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen ergab, daß Ammoniummetaarsenit orthorhombisch mit einer Überstruktur in Richtung der b-Achse kristallisiert. Unter Berücksichtigung der Überstruktur erhält man für die Gitterkonstanten die Werte

$$a = 5{,}358\ \text{Å} \qquad b = 12{,}29\ \text{Å} \qquad c = 4{,}757\ \text{Å}$$

Die systematischen Auslöschungen der Subzelle, die zwei Formeleinheiten enthält, deuten auf die Raumgruppe $P222_2$-D_2^2.

Bei der Ammonolyse des Arsenigsäuretriäthylesters unter ammonothermalen Bedingungen wird als Endprodukt ein polymeres, röntgenamorphes Pulver erhalten, dessen Arsen-Stickstoff-Verhältnis 1 : 1,25 beträgt. Versuche, die gebildete Arsen-Stickstoff-Verbindung mit Hilfe von Mineralisatoren im überkritischen Ammoniak zur Kristallisation zu bringen, erbrachten keinen Erfolg.

5. LITERATURVERZEICHNIS

1) R. JUZA, H. JACOBS: Angew. Chem. 78, 208 (1966)

2) K.-TH. WILKE: Methoden der Kristallzüchtung, Verlag Harri Deutsch (1963)

3) E.U. FRANCK: Angew. Chem. 73, 309 (1961)

4) E.U. FRANCK: Z. physik. Chem., N.F., 6, 345 (1956) N.F., 8, 107 (1956)

5) H.G. DAVID, S.D. HAMANN: Trans. Faraday Soc. 55, 77 (1959)

6) R. JUZA, H. JACOBS, H. GERKE: Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 70, 1103 (1966)

7) R. JUZA, H. GERKE: Z. anorg. allg. Chem., 363, 248 (1968)

8) H. JACOBS: Dissertation, Universität Kiel, 1966

9) E.C. FRANKLIN, C.A. KRAUS: Amer. chem. J., 20, 827 (1898)

10) G.W. WATT, W.C. FERNELIUS: J. Am. Soc. 61, 2502-4 (1939)

11) W. STOECKLEIN: Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1967

12) C. HUGOT: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 139, 54-56 (1904)

13) H. REMY, G. TIEDEMANN: Naturwisschenschaften, 47, 178 (1960)

14) J.B. Pd. TRIPATHI: Dissertation, Freie Universität Berlin, 1962

15) F.G. KEYES: J. Amer. Chem. Soc. 53, 965 (1931)

16) J.S. KASARNOWSKY: Acta Physicochimica U.R.S.S. 12, 513 (1940)

17) D.S. ZIKLIS: Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R. N.S. 91, 889 (1953)

18) W.T. HOLSER, G.C. KENNEDY: Amer. J. Sci. 257, 71 (1954)

19) J.H. POYNTING: Philos. Mag., 12, 32 (1881)

20) R. MOSEBACH: Chemiker-Ztg., 583 (1955)

21) R. MOSEBACH: Sprechsaal Keram. Glas Email 90, 246, 297 (1957)

22) A.T. LARSON, R.C. DODGE:
J. Anor. chem. Soc. 45, 2913/2930 (1923)

23) K. FUCHS: Proc. Roy. Soc. (London) A 179, 433/438 (1942)

24) F. HABER: Z. Elektrochem., 20, 603 (1914)

25) A.T. LARSON: J. Amer. chem. Soc. 46, 371 (1924)

26) J.R. KRITSCHEWSKI, P. BOLSCHAKOW:
Acta physicochim. U.R.S.S. 14, 354/64 und 15, 184/96 (1940)

27) J.L.St. JOHN: J. phys. Chem. 33, 1438/40, (1929)

28) A. ROSENHEIM, F. JACOBSOHN:
Z. anorg. Chem. 50, 297 (1906)

29) A. WINKLER: Z. anorg. allg. Chem. 322, 193 (1963)

30) A.W. MENZIES, P.D. POTTER:
J. Am. Chem. Soc. 34, 1472 (1912)

31) C. DUVAL: Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier, Amsterdam 1953

32) A. SIMON, E. THALER:
Z. anorg. u. allg. Chem. 161, 143 (1927)

33) N. KOLAREV: Z. anorg. u. allg. Chem. 246, 14 (1941)

34) H. GUERIN: Bull. soc. chim. France (5) 22, 1536 (1953)

35) A. BLAŽECK, V. CASLAVSKA:
Collection Czechoslov. Chem. Commun. 27, I (1962)

36) V. AUGER: Compt. rend. 134, 1059 (1902)
146, 585 (1908)

37) J. ROSICKY: Diplomarbeit, Karlsuniversität Prag, 1957

38) N.N. SOBOLEV, V.P. CHEREMISSINOV:
Opt. i. Spektroskopiya 9, 446 (1960)

39) G. LADWIG: Mbr. Dt. Akad. Wiss. Berlin, 10, 127 (1968)

40) E. THILO, A. WINKLER:

Z. anorg. allg. Chem., 339, 81 (1965)

41) E. THILO: Revue de Chemie minérale 2. 5, 179 (1968)

42) L. PASTEUR: Liebigs Ann. Chem., 68, 318 (1848)

43) V. de LUYNES: Journ. prakt. Chem., (1) 72, 180 (1867)

44) J. STAVENHAGEN: J. pr. Chem., 51, 1 (1895)

45) E. ROSENKRANZ, K. BRAND:

Pharmazeutische Zentralhalle Deutschlands, 78, 686 (1937)

46) A. de PASSILLE: Ann. Chim. (11) 5, 88 (1936)

47) M. BECKE-GOEHRING, J. SAMBETH:

Z. anorg. allg. Chem. 297, 287 (1958)

48) P.W. SCHENK, K. SCHEFFLER:

Z. anorg. allg. Chem. 356, 56 (1967)

49) E. BRANDENBERGER: Röntgenographisch-Analytische Chemie, Verlag Birkhäuser, Basel (1945)

50) W. BILTZ: Raumchemie der festen Stoffe (1934) Verlag Leopold Voss, Leipzig

51) International Tables für X-Ray Crystallography Vol. I by the Kynoch. Press. Birmingham, England (1952)

52) M. BECKE-GOEHRING, J. SCHULZE:

Chem. Ber. 91, 1188 (1958)

53) H. REMY, G. TIEDEMANN:

Chem. Ber. 94, 472 (1961)

54) P.W. SCHENK, J.B. Pd. TRIPATHI:

Angew. Chem. 74, 116 (1962)

55) D. HASS: Z. anorg. allg. Chem. 325, 139 (1963) 332, 257 (1964)

56) R.R. SHAGIDULLIN, T.E. PAVLOVA:

Izvestiya Akademii NaukSSR, Seriya Khimicheskaya No. 12, pp. 2117-2124 (1963)

57) L.J. BELLAMY, L. BEECHER:

J. chem. Soc. (London), 1701 (1952)

58) B. HOLMSTEDT, L. LARSSON:

Acta. chem. Scand. 5, 1179-86 (1951)

59) D.E.C. CORBRIDGE, E.J. LOWE:

J. chem. Soc. (London) 493 (1954)

60) U. ENGELHARDT: Dissertation Universität Freiburg 1964

61) O. SCHMITZ- DU MONT, B. ROSS:

Z. anorg. allg. Chem. 349, 328 (1967)

62) R. JUZA, J. HAUG: Z. anorg. allg. Chem. 309, 276 (1961)

63) J. HENERS: Dissertation, Universität Kiel, 1963

64) J. JANDER: Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak; aus Monographienreihe: Chemie in nichtwässrigen Lösungsmitteln, Band 1, Teilband 1; Verlag Friedr. Vieweg & Sohn GmbH, Braunschweig

65) L. KOLDITZ, D. HASS:

Z. anorg. allg. Chem. 307, 304 (1961)

66) H.A. PFAFF: Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1967

67) G. BRAUER: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band I. S. 533, 2. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart

68) G. JANDER, K.F. JAHR:

"Massanalyse", Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen Titrierverfahren, Sammlung Göschen, Band 221/221a, Walter de Gruyter & Co., Berlin (1959)

69) L. ROSENTHALER: Z.analyt. Chem. 45, 596 (1906)

70) L. ROSENTHALER: Z.analyt. Chem. 61, 222 (1922)

Diese Arbeit wurde von Dezember 1967 bis März 1970 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. J a n d e r durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. J a n d e r, für die Überlassung des Themas und die ausführlichen Diskussionen, mit denen er diese Arbeit bereitwillig unterstützte, herzlich danken. Weiter danke ich ihm für die Institutsmittel, über die ich verfügen konnte.

Herrn Professor Dr. R. J u z a danke ich für die Überlassung von Konstruktionszeichnungen von Hochdruckautoklaven.

Herrn Dr. H. H a r t l danke ich für wertvolle Hinweise und Anregungen bei den röntgenografischen Untersuchungen.

Weiterhin danke ich den Herren B r e d o w und R ö d i n g für ihre Unterstützung beim Bau des Autoklavs.

Lebenslauf

Am 12. Juni 1939 wurde ich als Sohn des Arztes Dr. med. Willi Stoecklein und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Krüger, in Berlin geboren. Von 1945 bis 1950 besuchte ich verschiedene Grundschulen in Lychen, Templin und Berlin, danach das Goethe-Gymnasium in Berlin-Wilmersdorf, an dem ich im März 1959 das Abitur bestand.

Zum Sommersemester 1959 wurde ich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin immatrikuliert und bestand dort im November 1963 die Diplomchemikervorprüfung. Im Dezember 1964 heiratete ich. Im Anschluß an die im April 1967 abgelegte Diplomhauptprüfung fertigte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Jander bis November 1967 meine Diplomarbeit an. Seit Dezember 1967 arbeitete ich, ebenfalls unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Jander, an der vorliegenden Dissertation.

Vom 1. Mai bis 30. November 1967 war ich als studentische Hilfskraft und vom 1. Dezember bis 31. Dezember 1967 als wissenschaftlicher Hilfsassistent beschäftigt. Seit Januar 1968 bin ich Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin.